

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen-Mathematischen
Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

Vorgelegt von
Dipl. Phys. Sebastian Beck
aus Michelstadt

Tag der mündlichen Prüfung: 18.11.2014

Untersuchung des Ladungstransfers in organischen Halbleitern mit *in-situ* Infrarotspektroskopie

Gutachter: Prof. Annemarie Pucci
Prof. Albrecht Winnacker

Untersuchung des Ladungstransfers in organischen Halbleitern mit *in-situ* Infrarotspektroskopie

– Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Ladungstransfer in organischen Halbleitern mit *in-situ* Infrarotspektroskopie untersucht. Es wurde die n-Dotierung des organischen Halbleiters 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP) mit Cs_2CO_3 und die p-Dotierung von N,N'-Di-[(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl]-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (α -NPD) mit Molybdäntris[1,2-bis(trifluoromethyl)ethane-1,2-dithiolene] ($\text{Mo}(\text{tfd})_3$) analysiert. In den Infrarotspektren der dotierten Schichten treten neue Absorptionsbanden auf, die sich durch Vergleich mit quantenchemisch berechneten Spektren geladenen Molekülen zuordnen lassen. Eine breite elektronische Anregung im nahen Infrarot-Bereich in Spektren dotierter α -NPD-Schichten und die Abhängigkeit deren Anregungsenergie von der Wahl des Dotanten weist auf die Ausbildung von Ladungstransferkomplexen hin. Auch in den Schwingungsspektren dünner Schichten von CBP und α -NPD auf MoO_3 konnte die Bildung von geladenen Molekülen beobachtet werden. Durch eine quantitative Auswertung der Spektren wurde die Anzahl an der Grenzfläche gebildeter Kationen in Abhängigkeit zur jeweils aufgedampften Gesamtschichtdicke bestimmt und mit gemessenen Potentialverläufen verglichen. Die IR-Spektren der invertierten Grenzflächen geben Hinweise auf eine Diffusion des aufgedampften Molybdänoxids in die organische Schicht. Die an der Grenzfläche gebildeten CBP-Kationen unterscheiden sich von CBP-Kationen, die in dotierten Schichten gebildet werden, in ihren Schwingungsbanden und dem Auftreten einer elektronischen Anregung.

Investigation of charge transfer in organic semiconductors using *in-situ* infrared spectroscopy

– In this work charge transfer in organic semiconductors was investigated by means of *in-situ* infrared spectroscopy. N-type doping of 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP) with Cs_2CO_3 and p-type doping of N,N'-Di-[(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl]-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (α -NPD) with Molybdenum-tris[1,2-bis(trifluoromethyl)ethane-1,2-dithiolene] ($\text{Mo}(\text{tfd})_3$) were studied. Infrared spectra of doped layers show new absorption bands, which by comparison with results of quantum chemical calculations can be attributed to charged molecules. A broad electronic excitation in the near infrared range occurring in the spectra of doped layers of α -NPD and the dependency of its excitation energy on the used dopant indicate the formation of charge transfer complexes. Also in the vibrational spectra of thin films of CBP and α -NPD on MoO_3 , the formation of charged molecules is observed. The number of cations formed at the interface and its dependency on the total layer thickness was revealed by a quantitative analysis of the spectra and compared to measured potential profiles. The IR spectra of the inverted interface give hints to a diffusion of the deposited MoO_3 into the organic layer. The cations formed at the interface differ from cations formed in doped layers in their vibrational spectra and the appearance of an electronic excitation.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Wechselwirkung von Licht und Materie	5
2.1.1. Die dielektrische Funktion von Festkörpern	5
2.1.2. Die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen im Festkörper	7
2.1.3. Das Transmissionsvermögen von Dünnschichtsystemen	9
2.1.4. Der Brendel-Oszillator	13
2.2. Organische Halbleiter	14
2.2.1. Elektronische Eigenschaften organischer Halbleiter . . .	17
2.2.2. Dotieren organischer und anorganischer Halbleiter . . .	19
2.2.3. Wechselwirkung an Grenzflächen organischer und anor- ganischer Halbleiter	24
3. Experimenteller Aufbau	33
3.1. Das Clustertool	33
3.2. Der IR-Aufbau	36
3.2.1. Das Spektrometer	36
3.2.2. Die UHV-Kammer	44
4. Materialien und Methoden	49
4.1. Materialien	49
4.1.1. Caesiumcarbonat (Cs_2CO_3)	49
4.1.2. 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP)	50
4.1.3. N,N'-Di-[(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl]-1,1'-biphenyl)-4,4'- diamine (α -NPD)	51
4.1.4. Molybdän-tris[1,2-bis(trifluoromethyl)ethane-1,2- dithio- lene] ($\text{Mo}(\text{tfd})_3$)	52
4.1.5. Molybdän(VI)-oxid (MoO_3)	53
4.1.6. Das Siliziumsubstrat	54
4.2. Methoden	55
4.2.1. Probenpräparation	55

4.2.2.	Ablauf einer <i>in-situ</i> IR-Messung	56
4.2.3.	Simulationen in SCOUT	57
4.2.4.	Quantenchemische Rechnungen	57
5.	Ladungstransfer in dotierten organischen Halbleitern	59
5.1.	Dotieren von CBP mit Cs_2CO_3	60
5.1.1.	Das IR-Spektrum von CBP	60
5.1.2.	Thermisches Verdampfen von Cs_2CO_3	62
5.1.3.	Das IR-Spektrum dotierter $\text{CBP}:\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -Schichten . .	64
5.1.4.	Die dielektrische Funktion des CBP-Anions	65
5.1.5.	Die Dotiereffizienz von Cs_2CO_3 in CBP	71
5.1.6.	Die Auswirkung von Umgebungsluft auf den Ladungs- transfer	72
5.2.	Dotieren von α -NPD mit $\text{Mo}(\text{tfd})_3$	74
5.2.1.	Das IR-Spektrum von α -NPD	74
5.2.2.	Thermisches Verdampfen von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$	77
5.2.3.	Das IR-Spektrum von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$	78
5.2.4.	Die Elektronische Anregung in dotierten α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ - Schichten	85
5.2.5.	Vergleich der elektronischen Anregung in dotierten α - NPD-Schichten für verschiedene Akzeptoren	86
5.2.6.	Das IR-Spektrum dotierter α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schichten im MIR-Bereich	89
5.2.7.	Die dielektrische Funktion des α -NPD-Kations bei Do- tierung mit $\text{Mo}(\text{tfd})_3$	90
5.2.8.	Vergleich verschiedener Modelle der dielektrischen Funk- tion des α -NPD-Kations	93
5.2.9.	PES-Messungen an dotierten α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schichten	96
5.2.10.	Die Dotiereffizienz von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ in α -NPD	99
5.2.11.	Bestimmung des Haftkoeffizienten von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ in do- tierten α -NPD-Schichten	100
5.2.12.	Einfluss der Substrattemperatur beim Aufdampfen do- tierter Schichten	102
5.3.	Vergleich der n-Dotierung von CBP und der p-Dotierung von α -NPD	105
6.	Ladungstransfer an Grenzflächen organischer Halbleiter	107
6.1.	Die MoO_3/CBP Grenzfläche	108
6.1.1.	Das IR-Spektrum von MoO_3	108

6.1.2.	Die Oberflächenrauheit von MoO_3 auf Silizium und von CBP auf MoO_3	110
6.1.3.	Das IR-Spektrum von CBP auf 100 nm MoO_3 im MIR Bereich	111
6.1.4.	Die dielektrische Funktion des CBP-Kations an der Grenzfläche zu MoO_3	113
6.1.5.	Quantifizierung der CBP-Kationen an der MoO_3 \CBP Grenzfläche	116
6.1.6.	Der Einfluss der MoO_3 -Schichtdicke auf die Anzahl der transferierten Ladungen	120
6.2.	Die CBP\(MoO_3) Grenzfläche	130
6.2.1.	Das IR-Spektrum von mit MoO_3 bedampften CBP-Schichten	130
6.2.2.	Die Oberflächenrauheit von CBP auf Silizium	136
6.2.3.	Quantifizierung der CBP-Kationen an der CBP\(MoO_3) Grenzfläche	136
6.2.4.	Einfluss der CBP-Schichtdicke	139
6.2.5.	Vergleich der Grenzflächen MoO_3 \CBP und CBP\(MoO_3)	143
6.3.	Die MoO_3 \(α -NPD) Grenzfläche	146
7.	Zusammenfassung	151
	Literaturverzeichnis	155
A.	Anhang	169
A.1.	Vom Interferogramm zum Einkanalspektrum	169
A.2.	Die dielektrische Funktion von CBP	170
A.3.	Bestimmung des Fehlers der Gewichtungsfaktoren	171
A.4.	Die dielektrische Funktion von α -NPD	172
A.5.	Die dielektrische Funktion von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$	173
A.6.	Bestimmung des Haftkoeffizienten von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ bei 120 K	174
A.7.	Einfluss der Temperatur auf das Spektrum einer α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schicht	175
A.8.	Auswirkung der Verdampfungsrate von MoO_3 auf die Grenzfläche MoO_3 \CBP	176
A.9.	Fits der Spektren der CBP\(MoO_3) Grenzfläche	177
A.10.	Aufdampfparameter der in dieser Arbeit verwendeten Proben	178
A.11.	Molekülstrukturen	180
B.	Publikationsliste	181

1. Einleitung

Als Startpunkt in der Entwicklung der organischen Halbleitertechnologie werden heute vor allem die Arbeiten von C. W. TANG und S. A. VAN SLYKE aus den Jahren 1986 und 1987 angesehen [1, 2], in denen neue Konzepte zur Realisierung von organischen Solarzellen und organischen Leuchtdioden vorgestellt wurden. Für beide Typen von Halbleiterbauelementen wurden in diesen Arbeiten erstmals Zwei-Schicht-Strukturen der aktiven organischen Schicht zwischen den Metallkontakten verwendet. Sie führte in beiden Fällen zu einer signifikanten Verbesserung der Effizienz, im Vergleich zu den bisher verwendeten Ein-Schicht-Strukturen. Die von C. W. TANG in [1] vorgestellte Donor-Akzeptor-Struktur für organische Solarzellen, in der die Ladungsträgertrennung an der Grenzfläche zwischen zwei unterschiedlichen Materialien stattfindet, bildet bis heute die Basis für immer effizientere Bauteilstrukturen. Eine Weiterentwicklung dieses Konzeptes stellen die „Bulk heterojunction“-Solarzellen dar [3]. In diesen Solarzellen bilden sich durch die Vermischung beider Materialien Domänen aus, die nur wenige Nanometer groß sind. Dadurch vergrößert sich die Grenzfläche zwischen den beiden Materialien deutlich, was zusammen mit den kleinen Domänengrößen zu einer effizienteren Ladungsträgergeneration führt. Ein ähnliches Konzept wurde auch in den sogenannten Farbstoffsolarzellen verwendet, die Anfang der Neunziger Jahre entwickelt wurden und in denen die Kombination einer porösen anorganischen Schicht mit einem organischen Farbstoff genutzt wird [4, 5]. Darüber hinaus hat in den letzten Jahren eine weitere Hybridsolarzellen-Klasse, die Perowskit-Solarzellen, mit ihrer schnellen Entwicklung hin zu sehr hohen Effizienzen von bis zu 18% für Aufsehen gesorgt [6].

Ein weiterer wichtiger Grund für die Verbesserung der Effizienzen in den Zwei-Schicht-Strukturen von C. W. TANG und S. A. VAN SLYKE ist in der Entkopplung sowohl des Transports als auch der Injektion bzw. Extraktion der beiden Ladungsträgerarten zu sehen. Um möglichst gute Injektions- bzw. Extraktionseigenschaften zu erreichen, müssen die Ladungsträgertransportniveaus in den organischen Schichten in etwa der Austrittsarbeit der verwendeten Elektrodenmaterialien entsprechen. Da die Auswahl an zur Verfügung stehenden Elektrodenmaterialien aber limitiert ist, ist es oftmals für ein organisches Material nicht möglich sowohl ein passendes Anodenmaterial als auch ein pas-

1. Einleitung

sendes Kathodenmaterial zu finden. Außerdem zeigen organische Materialien häufig große Unterschiede in ihrer Leitfähigkeit für beide Ladungsträgerarten, sodass die Effizienz eines Bauteils dann in der Regel von der niedrigeren der beiden Leitfähigkeiten begrenzt wird. In Zwei-Schicht-Strukturen können diese Probleme überwunden werden, indem Kombinationen organischer Materialien gewählt werden, welche die für die jeweiligen Aufgaben passenden elektronischen Eigenschaften besitzen.

Trotz der nahezu unbegrenzten Anzahl an möglichen organischen Verbindungen stellen sowohl die energetische Anpassung an Grenzflächen als auch die Verbesserung der Leitfähigkeit organischer Halbleiter große Herausforderungen bei der Entwicklung effizienterer Bauelemente dar. Zur Verbesserung der Injektions- bzw. Extraktionseigenschaften wurden unterschiedliche Konzepte der Oberflächenmodifikation der anorganischen Elektrodenmaterialien entwickelt. So werden zum Beispiel selbstorganisierende Monolagen (*engl. „self-assembled monolayer“*, SAM) organischer Moleküle verwendet, um die Austrittsarbeit von Elektroden zu variieren [7]. Die energetische Anpassung findet dabei unter Ausnutzung eines Grenzflächendipols statt. Auch dünne anorganische Zwischenschichten werden zur Angleichung der Energieniveaus an Grenzflächen genutzt. Ein weitverbreitetes Beispiel dafür ist die Verwendung von Übergangsmetalloxiden wie Molybdänoxid oder Wolframoxid auf Anoden in organischen Leuchtdioden [8, 9]. Die hohe Austrittsarbeit dieser Materialien führt zu einem Ladungstransfer an der Grenzfläche zur organischen Schicht, was die Ladungsträgerinjektion verbessert [10, 11]. Die oftmals niedrigen intrinsischen Leitfähigkeiten organischer Halbleiter werden analog zur anorganischen Halbleitertechnologie durch Einbringen von Dotiermaterialien erhöht. Aufgrund des Ladungstransfers zwischen dem Dotant und der organischen Matrix werden Ladungsträger erzeugt, die zu einer erhöhten Leitfähigkeit führen. Als Dotiermaterialien werden dabei sowohl anorganische Stoffe wie Molybdänoxid [12] oder Caesiumcarbonat [13], aber auch organische Verbindungen wie F₄TCNQ [14] verwendet. Ein besseres Verständnis dieser Ladungstransfermechanismen in organischen Halbleitern ist von grundlegender Bedeutung für die weitere Verbesserung der Effizienz und der Entwicklung neuer organischer Halbleiterbauelemente.

Zur Förderung der Forschung und Entwicklung im Bereich der Zukunftstechnologie *Organische Elektronik* wurde das Spitzencluster FORUM ORGANIC ELECTRONICS im Jahre 2008 als Sieger des Spitzencluster-Wettbewerbes vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) ausgezeichnet [15]. Das Cluster bildet ein Kooperationsnetzwerk aus industriellen und akademischen Partnern. Als zentrale anwendungsorientierte Forschungs- und Transferplattform von Wissenschaft und Wirtschaft wurde die InnovationLab GmbH (iL)

gegründet, an der mit verschiedenen Partner interdisziplinär an gemeinsamen Projekten zusammengearbeitet werden soll [16]. Innerhalb der durchgeführten Projekte wird von der Synthese neuer Materialien über die Entwicklung neuer Bauteile und Produktionsprozesse bis hin zur Entwicklung marktreifer Produkte die komplette Wertschöpfungskette abgebildet. Gleichzeitig wird durch die Erforschung der grundlegenden Eigenschaften organischer Halbleiter und deren Wechselwirkung ein besseres Verständnis der ablaufenden Mechanismen und Prozesse gefördert.

Eines der an der iL durchgeführten Projekte ist das vom BMBF geförderte MESOMERIE-Projekt [17], in dessen Rahmen die vorliegende Arbeit entstand. Ziel des MESOMERIE-Projekts ist die experimentelle und theoretische Untersuchung der Morphologie und der elektronischen Struktur von Organik/Organik und Organik/Metalloxid-Hybridsystemen. Den Mittelpunkt der experimentellen Arbeit im MESOMERIE-Projekt bildet das Clustertool, eine integrierte Ultrahochvakuumanlage (UHV-Anlage), in der verschiedene Depositionskammern für organische Materialien und Metalle mit drei Analyseaufbauten verbunden sind. Einer der Analyseaufbauten, der Infrarotaufbau, wurde zu Beginn der vorliegenden Arbeit zusammen mit Kollegen geplant, konstruiert und in Betrieb genommen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Ladungstransfer in dotierten Schichten und an Grenzflächen organischer Halbleiter mit *in-situ* Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) untersucht. Dazu werden optische Spektren dünner, aufgedampfter Schichten und Schichtstapel organischer Halbleiter im mittleren und nahen infrarot Bereich gemessen und mit quantenchemischen Rechnungen verglichen. Für dotierte Schichten wird der Mechanismus und die Effizienz des Ladungstransfers untersucht. Eine quantitative Auswertung der Spektren der Schichtstapel gibt Auskunft über den Ladungstransfer an der Grenzfläche und ermöglicht den Vergleich mit Messungen des Potentialverlaufs an der Grenzfläche.

Diese Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen der Wechselwirkung von Licht und Materie und die Eigenschaften organischer Halbleiter diskutiert. Kapitel 3 stellt den verwendeten experimentellen Aufbau dar. Die verwendeten Materialien und die zur Untersuchung verwendeten Methoden werden in Kapitel 4 vorgestellt, bevor in Kapitel 5 und 6 die experimentellen Resultate zur Untersuchung des Ladungstransfers in dotierten Schichten und an Grenzflächen erläutert und diskutiert werden. In Kapitel 7 werden die Ergebnisse der Arbeit abschließend zusammengefasst.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird zunächst auf die Wechselwirkung von Licht und Materie insbesondere für Festkörper eingegangen. Das Oszillatormodell zur Beschreibung der dielektrischen Funktion und die Herleitung des Transmissionsvermögens von Dünnschichtsystemen sind dabei von zentraler Bedeutung, da sie die Grundlage zum Verständnis der verwendeten Messmethode bilden.

Außerdem werden die elektronischen Eigenschaften organischer Halbleiter erläutert und verschiedene Konzepte zur Beschreibung des Dotierens organischer Halbleiter im Vergleich zur Dotierung anorganischer Halbleiter vorgestellt. Zum Schluss wird auf die Wechselwirkungen an Grenzflächen organischer Halbleiter und den dort stattfindenden Ladungstransfer eingegangen. Es werden verschiedene Methoden zur Untersuchung des Potentialverlaufs an Grenzflächen und deren Beziehung zu der in dieser Arbeit verwendeten Methode beschrieben.

2.1. Wechselwirkung von Licht und Materie

2.1.1. Die dielektrische Funktion von Festkörpern

Die makroskopischen optischen Eigenschaften eines unmagnetischen Materials werden durch die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ beschrieben. Definiert wird diese Funktion über den Zusammenhang von elektrischem Feld \vec{E} , der Polarisation \vec{P} und der dielektrischen Verschiebung \vec{D} im Festkörper über

$$\epsilon(\omega)\epsilon_0\vec{E} = \epsilon_0\vec{E} + \vec{P} = \vec{D}. \quad (2.1)$$

Die Verknüpfung der makroskopischen Größe ϵ mit der atomaren Polarisierbarkeit κ ist für unpolare Medien über die Clausius-Mosotti-Beziehung

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{\rho_{\text{Dipol}}\kappa}{3} \quad (2.2)$$

gegeben. Dabei ist ρ_{Dipol} die Dichte der induzierten Dipole im Medium. Im Allgemeinen setzt sich die dielektrische Funktion von Festkörpern aus vier Anteilen zusammen, die jeweils nur bis zu einer charakteristischen Frequenz auftreten.

2. Theoretische Grundlagen

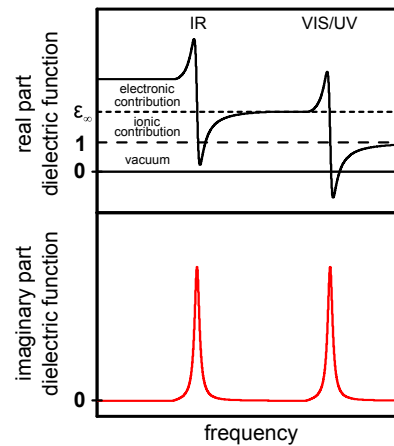


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der dielektrischen Funktion (oben: Realteil; unten: Imaginärteil) mit den Beiträgen der elektronischen und ionischen bzw. atomaren Verschiebungspolarisation.

Dazu gehören in energetischer Reihenfolge, die Orientierungspolarisation, die Ionen- oder Atompolarisation, die elektronische Verschiebungspolarisation und der Beitrag von Interbandübergängen. Für elektrisch leitende Materialien ist zusätzlich noch der Beitrag freier Elektronen zu berücksichtigen.

Der Beitrag der Orientierungspolarisation ist, aufgrund der relativ trägen Ausrichtung der permanenten Dipole, nur bis in den Mikrowellenbereich von Bedeutung und liefert im hier untersuchten infraroten Spektralbereich keinen Beitrag. Den wichtigsten Beitrag zur dielektrischen Funktion im infraroten Spektralbereich liefert die Ionen- oder Atompolarisation. Sie beschreibt die Schwingungsanregung von Ionen und Atomen in Ionenkristallen und atomaren Festkörpern. Dabei koppelt die elektromagnetische Strahlung an permanente oder induzierte Dipole und regt somit Schwingungen der Ionen oder Atome gegeneinander an.

Bei höheren Frequenzen können auch die Atome oder Ionen dem elektromagnetischen Feld nicht mehr folgen, sodass dann nur noch der Beitrag der Elektronen in die dielektrische Funktion eingeht. Für den elektronischen Beitrag unterscheidet man zwischen dem Beitrag der gebundenen Elektronen, die sich relativ zum unbeweglichen Kern verschieben, und dem der freien Elektronen, die sich im gesamten Festkörper bewegen können. Außerdem treten noch Anregungen von Elektronen zu Interbandübergängen auf. Im infraroten Spektralbereich liefern die Beiträge der Elektronen einen konstanten Beitrag, der auch als dielektrischer Hintergrund ϵ_∞ bezeichnet wird. Bei besonders hohen Frequenzen leisten auch die Elektronen keinen Beitrag mehr und die dielektrische Funktion im Festkörper entspricht dem Wert im Vakuum $\epsilon = 1$. In Abbildung 2.1 sind die Beiträge zur dielektrischen Funktion schematisch dargestellt.

In den hier untersuchten amorphen Schichten werden im mittleren IR (MIR)

2.1. Wechselwirkung von Licht und Materie

Bereich Molekülschwingungen angeregt. Diese Schwingungen können als getriebener, gedämpfter, harmonischer Oszillator beschrieben und als einzelner Beitrag durch

$$\epsilon_j(\omega) = \frac{A_j}{\tilde{\omega}_{0,j}^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma_j}$$

dargestellt werden.

Diese Beiträge zur dielektrischen Funktion werden aufsummiert, sodass sich

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{A_j}{\tilde{\omega}_{0,j}^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma_j} \quad (2.3)$$

ergibt. Dabei steht $\tilde{\omega}_{0,j}$ für die Resonanzfrequenz, A_j für die Oszillatorstärke und γ_j für die Dämpfung des j -ten Oszillators. Aufgrund der Umgebungspolarisation ist die Resonanzfrequenz $\tilde{\omega}_0$ im Festkörper gegenüber der eigentlichen Resonanzfrequenz der Schwingung des isolierten Moleküls ω_0 rotverschoben. Es gilt

$$\tilde{\omega}_0 = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{\rho_{\text{Dipol}} q^2}{9\epsilon_0 \mu} (\epsilon_\infty + 2)}, \quad (2.4)$$

wobei q die Ladung und μ die reduzierte Masse des Dipols sind.

Für die Oszillatorstärke A_j gilt

$$A_j = \frac{\rho_{\text{Dipol}} q^2}{\mu \epsilon_0} \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right)^2. \quad (2.5)$$

Hier wird deutlich, dass die Oszillatorstärke vom dielektrischen Hintergrund des untersuchten Materials abhängt.

2.1.2. Die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen im Festkörper

Zur Beschreibung der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in Festkörpern gelangt man ausgehend von den allgemein gültigen Maxwell-Gleichungen über die Annahme einer homogenen, isotropen und zusätzlich ungeladenen und unmagnetischen Materie zur Telegraphengleichung

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \left(\frac{\sigma}{\epsilon_0} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \epsilon_1 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \right) = 0. \quad (2.6)$$

2. Theoretische Grundlagen

Sie stellt die Wellengleichung einer elektromagnetischen Welle in Materie dar. Dabei ist \vec{E} das elektrische Feld, σ die Leitfähigkeit des Mediums, ϵ_0 die Permittivitätskonstante des Vakuums, ϵ_1 die elektrische Permittivität des Mediums und c die Lichtgeschwindigkeit. Mit dem Ansatz einer ebenen Welle mit der Kreisfrequenz ω und dem Wellenvektor \vec{K}

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp \left[i \left(\vec{K} \vec{r} - \omega t \right) \right] \quad (2.7)$$

erhält man die Dispersionsrelation

$$|\vec{K}|^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left(\epsilon_1 + i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \right) . \quad (2.8)$$

Mit Hilfe der dielektrischen Funktion

$$\epsilon(\omega) = \left(\epsilon_1 + i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \right) \quad (2.9)$$

lässt sich diese zu

$$|\vec{K}|^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) \quad (2.10)$$

vereinfachen. Dabei beschreibt die dielektrische Funktion die optischen Materialeigenschaften. Die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ ist im Allgemeinen ein Tensor zweiter Stufe. Sie vereinfacht sich für isotrope Medien zu einer komplexen Funktion der Frequenz ω

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \quad (2.11)$$

mit dem Realteil ϵ' und dem Imaginärteil ϵ'' . Mit der komplexen Brechzahl N ist $\epsilon(\omega)$ über

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)} \quad (2.12)$$

verknüpft. Dabei ist n der Brechungsindex und k der Extinktionskoeffizient.

Setzt man die Gleichungen 2.12 und 2.10 in 2.7 ein, so erhält man als Ergebnis für eine sich ausbreitende elektromagnetische Welle im Festkörper für $\vec{r} \parallel \vec{K}$

$$\vec{E}(\omega) = \vec{E}_0 \exp \left[i \left(\vec{K} \vec{r} - \omega t \right) \right] = \vec{E}_0 \exp \left[i \left(\frac{n(\omega)}{c} \omega r - \omega t \right) \right] \exp \left[-k(\omega) \frac{\omega}{c} r \right] .$$

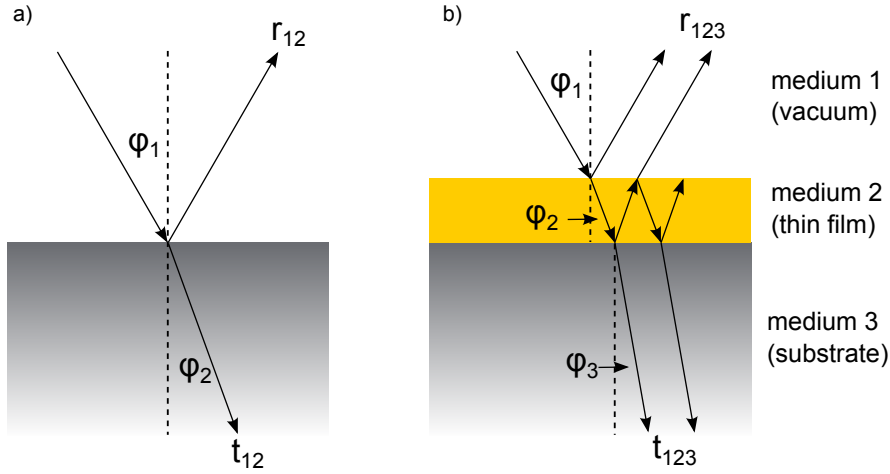


Abbildung 2.2: a) Darstellung der Transmission und Reflexion von Licht in einem Zweischichtsystem. b) Darstellung der Transmission und Reflexion von Licht in einem Dreischichtsystem.

(2.13)

Der hintere Term beschreibt dabei eine Verringerung der Intensität mit der Eindringtiefe, also die Absorptionseigenschaften des Mediums.

2.1.3. Das Transmissionsvermögen von Dünnschichtsystemen

In dieser Arbeit wurden dünne Schichten oder Schichtsysteme auf Siliziumsubstraten mit IR-Spektroskopie in Transmissionsgeometrie untersucht. Zur Darstellung des Zusammenhangs der oben beschriebenen dielektrischen Funktion und den gemessenen Transmissionsspektren, soll an dieser Stelle das Transmissionsvermögen eines Schichtsystems, bestehend aus zwei Materialien, hergeleitet werden. Im Weiteren wird es dann auf ein Dreischichtsystem erweitert. In Abbildung 2.2 a) ist ein System aus zwei Schichten, bestehend aus Medium 1 mit der Brechzahl $N_1 = n_1 + ik_1$ und Medium 2 mit der Brechzahl $N_2 = n_2 + ik_2$ dargestellt.

Wenn eine elektromagnetische Welle unter einem Winkel φ_1 relativ zur Oberflächennormalen auf eine Grenzfläche zwischen zwei Medien fällt, wird ein Teil des Lichts unter dem gleichen Winkel φ_1 reflektiert, während der andere Teil unter einem veränderten Winkel φ_2 transmittiert wird. Dabei ist der Transmissionswinkel φ_2 mit den beiden Brechungsindizes n_1 und n_2 der beiden

2. Theoretische Grundlagen

Medien und dem Einfallswinkel φ_1 über das Snelliussche Brechungsgesetz

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin(\varphi_2)}{\sin(\varphi_1)} \quad (2.14)$$

verknüpft.

Die entsprechenden quantitativen Anteile des reflektierten bzw. transmittierten Lichts lassen sich mit den Fresnelschen Formeln bestimmen. Sie beschreiben die Reflexions- bzw. Transmissionskoeffizienten r und t als Verhältnis aus reflektierter bzw. transmittierter Feldstärke zu einfallender Feldstärke. Unter Verwendung der Stetigkeitsbedingungen für das elektromagnetische Feld und unter der Annahme einer ladungs- und stromfreien Grenzfläche, erhält man die Fresnelkoeffizienten für s-¹ bzw. p-polarisiertes² Licht

$$r_p = \left(\frac{E_{0,r}}{E_{0,e}} \right)_p = \frac{N_2 \cos \varphi_1 - N_1 \cos \varphi_2}{N_2 \cos \varphi_1 + N_1 \cos \varphi_2}, \quad (2.15)$$

$$r_s = \left(\frac{E_{0,r}}{E_{0,e}} \right)_s = \frac{N_1 \cos \varphi_1 - N_2 \cos \varphi_2}{N_1 \cos \varphi_1 + N_2 \cos \varphi_2}, \quad (2.16)$$

$$t_p = \left(\frac{E_{0,t}}{E_{0,e}} \right)_p = \frac{2N_1 \cos \varphi_1}{N_2 \cos \varphi_1 + N_1 \cos \varphi_2}, \quad (2.17)$$

$$t_s = \left(\frac{E_{0,t}}{E_{0,e}} \right)_s = \frac{2N_1 \cos \varphi_1}{N_1 \cos \varphi_1 + N_2 \cos \varphi_2}, \quad (2.18)$$

aus den Maxwell-Gleichungen.

Bei senkrechter Transmission, also dem Fall $\varphi_1 = \varphi_2 = 0^\circ$, der in dieser Arbeit immer auftritt, fällt die Unterscheidung in s- und p-polarisiertes Licht weg. Dadurch ergeben sich für eine Grenzfläche zwischen zwei beliebigen Medien i und j die zwei vereinfachten Gleichungen

$$r_{ij} = \left(\frac{E_{0,r}}{E_{0,e}} \right)_{ij} = \frac{N_i - N_j}{N_i + N_j} \quad \text{und} \quad (2.19)$$

$$t_{ij} = \left(\frac{E_{0,t}}{E_{0,e}} \right)_{ij} = \frac{2N_i}{N_i + N_j}. \quad (2.20)$$

Aus ihnen lassen sich das Reflexionsvermögen R und das Transmissionsvermögen T , also das Verhältnis zwischen reflektierter bzw. transmittierter Lichtin-

¹s-polarisiertes Licht: senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht

²p-polarisiertes Licht: parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht

2.1. Wechselwirkung von Licht und Materie

tensität und einfallender Lichtintensität über

$$R = |r_{ij}|^2 = \left| \frac{N_i - N_j}{N_i + N_j} \right|^2 \text{ und} \quad (2.21)$$

$$T = \left| \frac{N_j}{N_i} \right| \cdot |t_{ij}|^2 = \left| \frac{N_j}{N_i} \right| \cdot \left| \frac{2N_i}{N_i + N_j} \right|^2. \quad (2.22)$$

berechnen.

Von dem oben beschriebenen Fall ausgehend kann man die Reflexion oder die Transmission von Mehrschichtsystemen herleiten. In Abbildung 2.2 b) ist ein Dreischichtsystem dargestellt. Es entspricht dem Aufbau der in dieser Arbeit untersuchten Proben und besteht aus einem transparenten halbunendlichen Substrat mit $N_3 = n_3$, einer dünnen zu untersuchenden Schicht und dem umgebenden Vakuum. Bei der Berechnung von R und T eines solchen Dreischichtsystems müssen zusätzlich zu den direkt reflektierten oder transmittierten Anteilen, die in Medium 2 mehrfach reflektierten Anteile beachtet werden. Der an Grenzfläche 1/2 transmittierte Anteil wird an Grenzfläche 2/3 erneut teilweise reflektiert und teilweise transmittiert. Der reflektierte Anteil trifft dann erneut auf Grenzfläche 2/1, wo erneut Reflexion und Transmission stattfinden. Für den nun bereits mehrfach reflektierten Anteil wiederholt sich der beschriebene Vorgang beliebig oft, weshalb beliebig viele mehrfach reflektierte Anteile zur Gesamttransmission bzw. Gesamtreflexion aufsummiert werden müssen. Das mehrfache Durchlaufen der zweiten Schicht führt dabei zu einem Phasenunterschied zwischen den verschiedenen Anteilen. Dieser wird bei der Berechnung von T und R beachtet, indem ein exponentieller Phasenfaktor $e^{i\beta}$ mit

$$\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} N_2 \quad (2.23)$$

eingefügt wird. Dabei ist λ die betrachtete Lichtwellenlänge, d die Schichtdicke und N_2 der Brechungsindex der zweiten Schicht. Daraus ergibt sich für den Transmissionskoeffizienten t_{123} eines Dreischichtsystems

$$\begin{aligned} t_{123} &= t_{12}e^{i\beta}t_{23} + t_{12}e^{i\beta}r_{23}e^{i\beta}r_{21}e^{i\beta}t_{23} + t_{12}r_{23}e^{i\beta}r_{21}e^{i\beta}r_{23}e^{i\beta}r_{21}e^{i\beta}t_{23} + \dots \\ &= t_{12}t_{23}e^{i\beta} \cdot \left[1 + r_{23}r_{21}e^{i2\beta} + (r_{23}r_{21}e^{i2\beta})^2 + \dots \right] \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$= \frac{t_{12}t_{23}e^{i\beta}}{1 - r_{21}r_{23}e^{i2\beta}}. \quad (2.25)$$

Der in Gleichung 2.24 in der eckigen Klammer stehende Ausdruck ist eine

2. Theoretische Grundlagen

geometrische Reihe³, sodass sich Gleichung 2.24 zu Gleichung 2.25 vereinfachen lässt.

Die Ausdrücke der Form t_{ij} oder r_{ij} in Gleichung 2.25 lassen sich durch die allgemeinen Fresnelkoeffizienten aus Gleichung 2.19 und 2.20 ersetzen. Für die in dieser Arbeit untersuchten Proben kann außerdem $N_1 = 1$ (Medium 1 ist Vakuum) angenommen werden. Nach einigen Vereinfachungen erhält man aus Gleichung 2.25

$$t_{123} = \frac{2N_2}{(N_2 + N_2n_3) \cos(\beta) - i(N_2^2 + n_3) \sin(\beta)} . \quad (2.26)$$

Nimmt man außerdem an, dass die Lichtwellenlänge λ groß gegen die Schichtdicke d von Medium 2 ist, also $d \ll \lambda$ gilt, so können folgende Näherungen gemacht werden

$$\begin{aligned} \cos(\beta) &= \cos\left(\frac{2\pi d}{\lambda} N_2\right) \approx 1 \quad \text{und} \\ \sin(\beta) &= \sin\left(\frac{2\pi d}{\lambda} N_2\right) \approx \frac{2\pi d}{\lambda} N_2 . \end{aligned}$$

Damit lässt sich 2.26 zu

$$t_{123} \approx \frac{2}{(1 + n_3) - i(N_2^2 + n_3) \frac{2\pi d}{\lambda}} \quad (2.27)$$

umformen.

Unter den genannten Voraussetzungen ergibt sich das Transmissionsvermögen T_{123} eines Dreischichtsystems dann zu

$$T_{123} = |n_3 \cdot t_{123}^2| \approx \frac{4n_3}{(1 + n_3)(1 + n_3 + 2\epsilon_2'' \frac{2\pi d}{\lambda})} . \quad (2.28)$$

Dabei wurden zusätzlich Terme, die quadratisch in $\frac{d}{\lambda}$ sind, vernachlässigt.

Da in dieser Arbeit ausschließlich relative Transmissionspektren gezeigt werden, muss auch das als Referenz verwendete Transmissionsvermögen des reinen Substrates bestimmt werden. Es ergibt sich aus Gleichung 2.28 für $d = 0$ zu

$$T_{13} = \frac{4n_3}{(1 + n_3)^2} . \quad (2.29)$$

Teilt man nun die beiden Größen aus den Gleichungen 2.28 und 2.29 durchein-

³Es gilt: $\sum_{m=0}^{\infty} q^m = \frac{1}{1-q}$; für $|q| < 1$

ander, so erhält man die relative Transmission der dünnen Schicht

$$T_{\text{rel}} = \frac{T_{123}}{T_{13}} \approx \frac{1}{1 + \frac{4\pi \frac{d}{\lambda} \epsilon_2''}{1+n_3}}. \quad (2.30)$$

Als weitere Vereinfachung kann eine Taylorentwicklung erster Ordnung durchgeführt werden, die

$$T_{\text{rel}} = \frac{T_{123}}{T_{13}} \approx 1 - \frac{4\pi \frac{d}{\lambda} \epsilon_2''}{1 + n_3} \quad (2.31)$$

ergibt. Wie Gleichung 2.31 zeigt, ist die relative Transmission vom Brechungsindex n_3 des Substrates sowie vom Imaginärteil ϵ_2'' der dielektrischen Funktion von Medium 2 und dessen Schichtdicke d abhängig.

Durch Aufdampfen einer dünnen Schicht der Dicke d auf ein Substrat mit einem bekannten Brechungsindex n_3 , kann man den Imaginärteil ϵ_2'' der dielektrischen Funktion der untersuchten Schicht bestimmen.

2.1.4. Der Brendel-Oszillator

Der oben beschriebene Idealfall einer Lorentzkurve als Absorptionsbande tritt für die in dieser Arbeit untersuchten Proben nur näherungsweise auf. Grund hierfür sind Einflüsse, welche die Linienform verbreitern. Dabei unterscheidet man zwischen homogenen und inhomogenen Linienverbreiterungen.

Wie in Abschnitt 2.1.1 bereits erwähnt, beeinflusst die Umgebungspolarisation die Resonanzfrequenz von Molekülschwingungen. Die Amorphizität der hier untersuchten Schichten sorgt dafür, dass jedes Molekül eine spezifische Umgebung und daher auch eine spezifische Umgebungspolarisation besitzt. Daher ergibt sich eine energetische Verteilung der Resonanzfrequenzen für den gesamten Festkörper, wodurch sich eine verbreiterte Linienform ergibt. Da alle Resonanzen verschieden stark beeinflusst werden, spricht man hier von einer inhomogenen Linienverbreiterung. Bei der Beschreibung von inhomogenen Linienverbreiterungen wird häufig eine Gaußverteilung der Resonanzfrequenzen benutzt. In der dielektrischen Funktion wird dies als zusätzliche Faltung der Oszillatorarstellung aus Gleichung 2.3 mit einer Gaußschen Glockenkurve beachtet. Dabei wird folgende Ersetzung vorgenommen:

$$\frac{A_j}{\tilde{\omega}_{0,j}^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma_j} \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(x - \tilde{\omega}_{0,j})^2}{2\sigma_j^2}\right) \cdot \frac{A_j}{x^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma_j} dx. \quad (2.32)$$

2. Theoretische Grundlagen

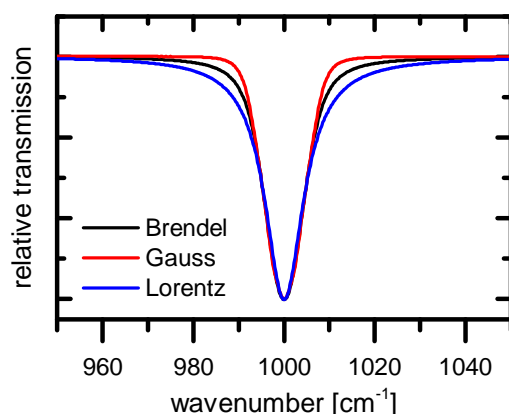


Abbildung 2.3: Darstellung einer Brendelkurve (schwarz), einer Gaußkurve (rot) und einer Lorentzkurve (blau) in relativen Transmissionsspektren. Dabei beschreiben die Lorentz- und die Gaußkurve Grenzfälle des Brendel-Oszillators für $\sigma_j \ll \gamma_j$ bzw. $\gamma_j \ll \sigma_j$. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Parameter aller Oszillatoren so gewählt, dass die maximale Bandenintensität und die Halbwertsbreite der Banden identisch sind.

Die Gaußsche Glockenkurve wird hierbei durch die Breite der Verteilung σ_j definiert. Das Ergebnis dieser Faltung bezeichnet man als Brendel-Oszillator [18]. Durch Wahl der Parameter γ_j und σ_j lassen sich Lorentz- und Gaußprofile sowie jede Mischform beider Profile darstellen. Die unterschiedlichen effektiven Linienformen, die in relativen Transmissionsspektren vorkommen, sind in Abbildung 2.3 gezeigt. Für die beiden Grenzfälle eines Brendel-Oszillators $\sigma_j \ll \gamma_j$ bzw. $\gamma_j \ll \sigma_j$ erhält man eine Lorentz- bzw. eine Gaußkurve. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Parameter aller Oszillatoren so gewählt, dass die maximale Bandenintensität und die Halbwertsbreite der Banden identisch sind. Weitere detailliertere Ausführungen dieses Themas finden sich in [19, 20, 21].

2.2. Organische Halbleiter

In organischen Verbindungen lassen sich leitende sowie halbleitende Eigenschaften auf die Ausbildung von atomaren Hybridorbitalen und der damit einhergehenden Möglichkeit zur Bildung von kovalenten Doppelbindungen zurückführen. In einem ungebunden Kohlenstoff-Atom befinden sich zwei der vier Valenzelektronen im energetisch günstigeren 2s-Orbital. Die beiden anderen Elektronen besetzen jeweils eines der drei 2p-Orbitale. Je nach Bindungspartner und Bindungsumgebung können sich sogenannte Hybridorbitale ausbilden. Diese sind Linearkombinationen der grundlegenden Atomorbitale und werden entsprechend der beteiligten Atomorbitale benannt. Die für die halbleitenden Eigenschaften organischer Moleküle entscheidende Hybridisierung ist die sp^2 -Hybridisierung des Kohlenstoffatoms. Dabei mischt sich die Wellenfunktion des 2s-Orbitals mit den Wellenfunktionen von zwei 2p-Orbitalen, was zur

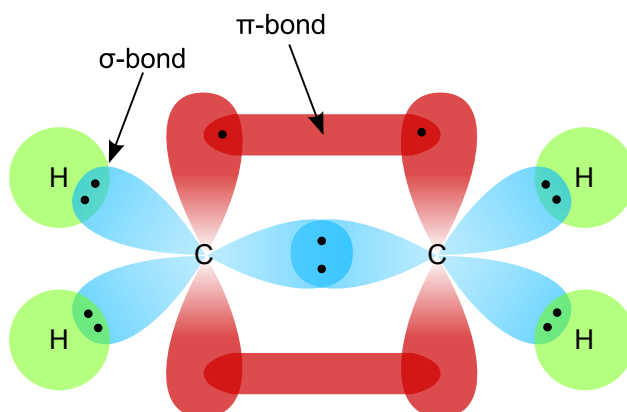


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der verschiedenen Bindungstypen am Beispiel des Ethenmoleküls. Die 1s Orbitale des Wasserstoffs sind grün, die $2sp^2$ -Hybridorbitale des Kohlenstoffs sind blau und die 2p-Orbitale des Kohlenstoffs sind rot eingezeichnet.

Bildung von drei gerichteten in einer Ebene liegenden $2sp^2$ -Hybridorbitalen führt. Das dritte unbeteiligte 2p-Orbital bleibt unverändert und steht senkrecht zur $2sp^2$ -Ebene. Die neu gebildeten Orbitale sowie das unbeteiligte 2p-Orbital sind alle einfach besetzt und gehen kovalente Bindungen ein.

Ein Beispielmolekül bei dem diese Form der Hybridisierung in Kohlenstoffatomen auftritt ist das Ethenmolekül (C_2H_4), wie es in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt ist. Die beiden zentralen Kohlenstoffatome sind $2sp^2$ -hybridisiert und zweifach aneinander gebunden. Außerdem sind an jedes Kohlenstoffatom noch zwei Wasserstoffatome gebunden. Die Bindung wird dabei durch den Überlapp des 1s-Orbitals des Wasserstoffs mit jeweils einem $2sp^2$ -Hybridorbital des Kohlenstoffs hervorgerufen. Eine solche örtlich stark lokalisierte Bindung nennt man σ -Bindung. Die Doppelbindung zwischen den zentralen Kohlenstoffatomen besteht ebenfalls zur Hälfte aus einer solchen lokalisierten σ -Bindung aufgrund der Überlappung der beiden übrigen $2sp^2$ -Hybridorbitale. Die zusätzliche Bindung wird durch die beiden nicht hybridisierten 2p-Orbitale vermittelt wird. Die beiden 2p-Orbitale überlappen, wenn auch schwächer als die $2sp^2$ -Orbitale der σ -Bindung, und bilden eine Bindung mit reinem p-Orbital-Charakter, eine sogenannte π -Bindung.

Treten in einem Molekül Einfach- und Doppelbindungen abwechselnd auf, so spricht man von einem System aus konjugierten Doppelbindungen. Ein Beispiel für so ein System ist das Benzolmolekül, dessen Valenzstrichformel in Abbildung 2.5 dargestellt ist. Die Einfach- und Doppelbindungen sind in Abbildung 2.5 durch einfache bzw. doppelte Striche symbolisiert. Im Benzolmo-

2. Theoretische Grundlagen

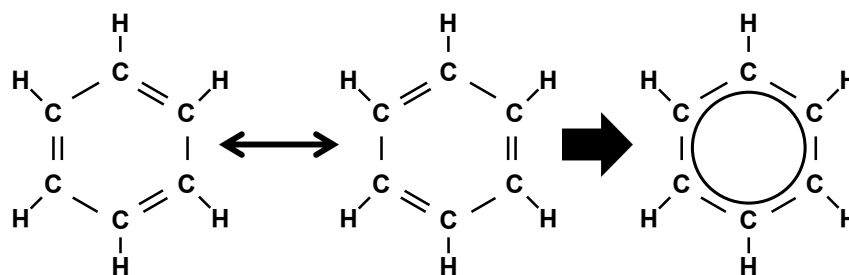


Abbildung 2.5: Darstellung der Valenzstrichformel von Benzol. Neben den beiden mesomeren Grenzstrukturen ist die übliche Ringdarstellung für aromatische Moleküle gezeigt.

lekül, aber auch allgemein in vielen organischen Verbindungen, ist die genaue Position der gebildeten Doppelbindungen nicht eindeutig festgelegt. Wie in Abbildung 2.5 gezeigt gibt es für Benzol zwei verschiedene aber äquivalente Konfigurationen bei denen die Doppelbindungen zwischen unterschiedlichen Kohlenstoffatomen auftreten. Die dargestellten Situationen stellen sogenannte mesomere Grenzfälle der Verteilung der Elektronen dar. Diesen Effekt in organischen Verbindungen bezeichnet man allgemein als Mesomerie. Tatsächlich verteilen sich die 6 Elektronen der beteiligten p-Orbitale über den gesamten Ring und bilden so ein System von delokalisierten π -Elektronen, was in den Valenzstrichformeln durch einen durchgehenden Kreis symbolisiert wird und in Abbildung 2.6 schematisch gezeigt ist. Damit ist Benzol das einfachste Beispiel eines aromatischen Moleküls.

Als Aromaten bezeichnet man zyklische Moleküle, die über ein ausgedehntes π -Elektronensystem verfügen. Die Delokalisierung der Elektronen ist energetisch günstiger als die in Abbildung 2.5 gezeigten Grenzstrukturen und hat dadurch einen stabilisierenden Effekt für das Molekül. Der intramolekulare Ladungsträgertransport findet entlang der ausgedehnten π -Elektronensysteme statt.

Viele organische Halbleiter gehören zu den Aromaten und werden aufgrund ihrer relativ geringen Größe „kleine Moleküle“ (*engl. „small molecules“*) genannt. Sie können in der Regel entweder thermisch verdampft oder aus Lösung prozessiert werden. Im Gegensatz dazu kann die andere Gruppe der organischen Halbleiter, die von den Polymeren gebildet wird, ausschließlich flüssig prozessiert werden. Polymere sind sehr langkettige organische Moleküle, die aus vielen Wiederholungseinheiten eines oder mehrerer verschiedener sogenannter Monomere bestehen. Sie bilden in der Regel auch ein System von delokalisierten π -Elektronen aus, wodurch sie gute elektronische Leitfähigkeitseigenschaften

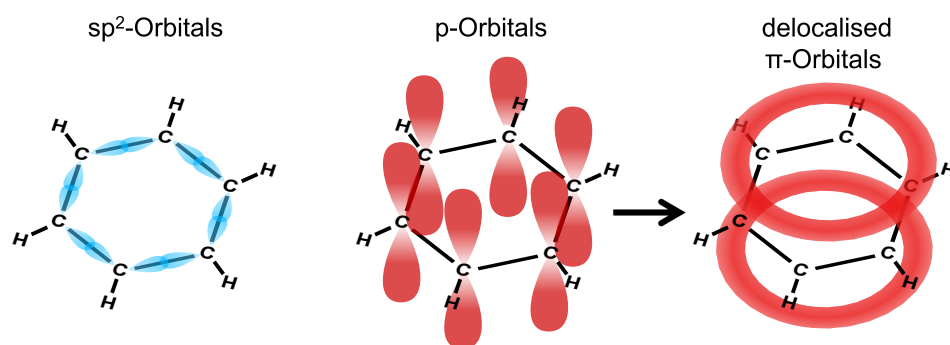


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der bei der Bildung der konjugierten Doppelbindungen beteiligten Atomorbitale von Benzol. Zusätzlich ist das ausgebildete delokalisierte π -Elektronensystem gezeigt.

aufweisen können.

Die Moleküle in Festkörpern organischer Halbleiter sind nur schwach durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen aneinander gebunden. Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern können sich aufgrund des nur sehr geringen Molekülorbitalüberlapps zwischen den Molekülen in der Regel keine Bänder, in denen der Ladungsträgertransport stattfinden kann, ausbilden. Daher wird der intermolekulare Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern durch einen Hüpff-Prozess zwischen Molekülen beschrieben [22, 23, 24].

In dieser Arbeit werden ausschließlich *small molecules* und deren Wechselwirkung untersucht. Im Folgenden soll genauer auf die elektronischen Eigenschaften organischer Halbleiter eingegangen werden. Es werden Konzepte für die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Dotant und Matrix in dotierten Schichten und der energetischen Anpassung an Grenzflächen dargestellt.

2.2.1. Elektronische Eigenschaften organischer Halbleiter

Analog zum oben beschriebenen Modell der Hybridisierung und der Ausbildung verschiedener Bindungstypen, wie σ - und π -Bindungen, kann die elektronische Struktur von Molekülen auch mit sogenannten Molekülorbitalen beschrieben werden. Dabei mischt man alle Atomorbitale im Molekül, wodurch sich neue bindende und antibindende Molekülorbitale ergeben. Diese Orbitale werden dann mit den zum Molekül gehörenden Elektronen in energetischer Reihenfolge jeweils doppelt besetzt. Das auf diese Weise zuletzt besetzte Molekülorbital wird HOMO (*engl. highest occupied molecular orbital*) und das nächste unbesetzte Molekülorbital wird LUMO (*engl. lowest unoccupied molecular orbital*)

2. Theoretische Grundlagen

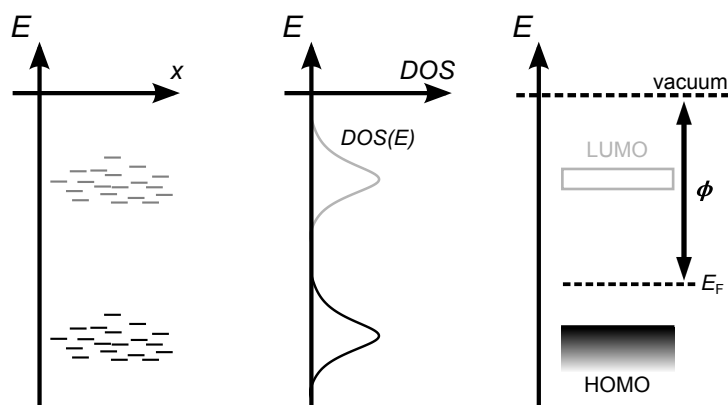


Abbildung 2.7: Links: Darstellung der Energie der einzelnen molekularen Elektronenzustände im Ortsraum; Mitte: Darstellung der molekularen Zustände als Zustandsdichteverteilung; Rechts: Darstellung der besetzten und unbesetzten Zustände in molekularen Festkörpern. In den drei Darstellungen sind die besetzten Zustände schwarz (HOMO) und die unbesetzten Zustände grau (LUMO) eingezeichnet.

genannt. Sie beschreiben die für elektronische Wechselwirkungen relevanten Elektronenzustände.

In molekularen Festkörpern spricht man in Analogie zum Valenz- und Leitungsband in anorganischen Festkörpern vom HOMO bzw. LUMO des Festkörpers und meint damit die Verteilung der energetisch entarteten oder sehr nahe beieinanderliegenden Zustände der einzelnen Moleküle. Die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO wird analog zu anorganischen Halbleitern Bandlücke genannt. In Abbildung 2.7 sind die verschiedenen Beschreibungen dargestellt. Für die Beschreibung der Verteilung der molekularen Zustände $Z(E)$ wird für amorphe Festkörper, aufgrund der statistisch verteilten Moleküle und der daraus resultierenden unterschiedlich starken Wechselwirkungen mit der Umgebung, häufig eine Gaußverteilung angenommen.

Neben der Verteilung der Elektronenzustände ist bei der Beschreibung der energetischen Zustände eines molekularen Festkörpers die Fermienergie E_F eine weitere wichtige Eigenschaft. Bei $T = 0$ K sind Zustände in Festkörpern bis zur Energie E_F mit Elektronen besetzt, sodass mindestens diese Energie aufgewendet werden muss um Elektronen aus dem Festkörper herauszulösen. Damit beschreibt die Position der Fermienergie gleichzeitig die Austrittsarbeit ϕ eines Materials und kann z.B. mit Photoelektronenspektroskopie (PES) gemessen werden. Mit dieser Methode lässt sich auch die Position des HOMO und mit inverser PES (IPES) die Position des LUMO bestimmen. Die so

ermittelten Werte von HOMO bzw. LUMO entsprechen der Ionisationsenergie (IE) bzw. der Elektronenaffinität (EA) der untersuchten Schicht.

Ist die Position des HOMO bekannt, so kann die Position des LUMO auch mit einer Messung der optischen Bandlücke nach unten abgeschätzt werden. Aufgrund der teilweise relativ hohen Bindungsenergie des dabei erzeugten Elektron-Loch-Paares, das Exziton genannt wird, erhält man damit eine etwas kleinere gerade um die Exzitonenbindungsenergie erniedrigte Bandlücke. Typische Exzitonenbindungsenergien liegen bei 0,5 eV bis 1 eV [25].

2.2.2. Dotieren organischer und anorganischer Halbleiter

In diesem Abschnitt soll auf die verschiedenen Konzepte zum Dotieren organischer und anorganischer Halbleiter eingegangen werden. Zunächst wird am Beispiel des anorganischen Halbleiters Silizium das p-Dotieren durch einbringen von Fremdatomen erläutert. Anschließend werden zwei unterschiedliche Modelle zur Beschreibung der Dotierung in organischen Halbleitern vorgestellt und Unterschiede zwischen dem organischen und anorganischen Fall herausgearbeitet.

Dotieren anorganischer Halbleiter

Durch gezielte Einbringung passender Fremdatome in einen anorganischen Halbleiter, wie zum Beispiel Silizium, kann die Anzahl freier Ladungsträger, die zur Leitfähigkeit beitragen, erhöht werden. Für Silizium, das im Periodensystem in der vierten Hauptgruppe steht und damit also vier Elektronen in der Valenzschale besitzt, kann durch Einbringen von Fremdatomen von Elementen aus der dritten Hauptgruppe, wie z.B. Bor, die Anzahl an Löchern im Valenzband und damit die Löcherleitfähigkeit erhöht werden. Man spricht dann von einer p-Dotierung in Silizium.

Die eingebrachten Fremdatome nehmen einen Gitterplatz im Siliziumwirtskristall ein und wirken dabei aufgrund ihrer drei Elektronen in der Valenzschale als Elektronenakzeptor. Sie nehmen ein Elektron aus der umgebenden Siliziummatrix auf, um vier Bindungen zu den Nachbaratomen bilden zu können. Dadurch wird ein Loch in der Siliziummatrix geschaffen, das aufgrund der hohen dielektrischen Konstanten von Silizium ($\epsilon_{r, \text{Si}} = 11,7$ [26]) nur schwach an das negativ geladene Akzeptoratom gebunden ist. Die Bindungsenergie E_B dieses Zustandes lässt sich analog zur Bindungsenergie des Elektrons im

2. Theoretische Grundlagen

Wasserstoffatom mit

$$E_B = -\frac{1}{2} \frac{m_h^* e^4}{(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2 \hbar^2} \quad (2.33)$$

berechnen. Dabei wurde im Vergleich zur Lösung für das Wasserstoffatom die Elektronenmasse durch die effektive Masse des Lochs m_h^* im Siliziumkristall und die Dielektrizitätskonstante des Vakuums durch die von Silizium ersetzt. Setzt man $m_h^* = 0,3 m_e$ und $\epsilon_{r, Si} = 11,7$, beide Werte entnommen aus [26], in Gleichung 2.33 ein, so erhält man eine Bindungsenergie von $E_B \approx 30 \text{ meV}$. Aufgrund der hohen dielektrischen Konstanten in Silizium ist die Bindung zwischen dem erzeugten Loch und dem negativ geladenen Fremdatom nur sehr schwach und kann bereits durch die bei Zimmertemperatur zugeführte Energie ($E_{kin} = k_B T \approx \frac{1}{40} \text{ eV}$) überwunden werden.

In einem energetischen Bild lässt sich das Einbringen von Fremdatomen mit dem Einbringen neuer Zustände beschreiben. Für die p-Dotierung wird dies durch Einfügen von unbesetzten Zuständen in der Bandlücke, nahe dem Valenzband ($\Delta E \approx 30 \text{ meV}$), berücksichtigt. Diese Zustände können durch thermische Anregung von Elektronen aus dem Valenzband besetzt werden und erzeugen so freie Löcher. In Abbildung 2.8 ist das Einbringen von Fremdatomen in einen Halbleiterkristall und das daraus resultierende Banddiagramm schematisch gezeigt.

Bei Zimmertemperatur erzeugen auf diese Weise alle eingebrachten Fremdatome einen freien Ladungsträger, sodass die Anzahl der freien Ladungsträger der Anzahl eingebrachter Fremdatomen entspricht. Damit kann in anorganischen Halbleitern bei Raumtemperatur eine Dotiereffizienz von 100% angenommen werden. Analog zum gerade beschriebenen Prozess, kann durch Einbringung eines Elektronendonators auch die Anzahl an freien Elektronen erhöht werden. In diesem Fall spricht man von einer n-Dotierung.

Die Dotierkonzentrationen in anorganischen Halbleitern liegen in der Regel zwischen 10^{-7} mol\% und 10^{-3} mol\% [26]. Für fast alle anorganischen Halbleiterbauelemente ist das gezielte Dotieren verschiedener Bereiche im Bauteil von grundlegender Bedeutung für deren Funktionsweise [27]. Die wichtigste und einfachste Struktur in anorganischen Bauelementen wird gerade durch einen sogenannten p-n-Übergang, also einem Übergang zwischen zwei unterschiedlich dotierten Bereichen eines Halbleiters, gebildet. Diese Struktur ist das Grundelement von anorganischen Dioden, Transistoren und Solarzellen [27].

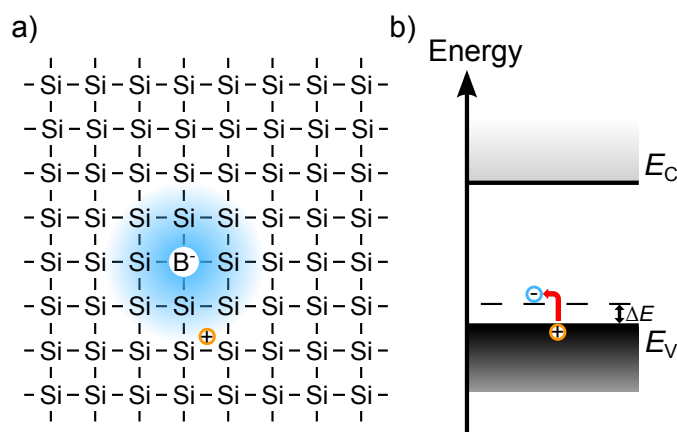


Abbildung 2.8: a) Schematische Darstellung der Einbringung eines Bor-Atoms (B) in einen Siliziumkristall (Si). b) Schematische Darstellung des Banddiagramms eines p-dotierten Halbleiters. Nahe über dem Valenzband (E_V) befinden sich unbesetzte Akzeptorzustände, die aufgrund der kleinen Energiedifferenz (ΔE) thermisch besetzt werden können und dadurch freie Löcher im Valenzband erzeugen.

Dotieren organischer Halbleiter

Beim Dotieren organischer Halbleiter werden, ähnlich wie im Fall für anorganische Halbleiter, ebenfalls durch Einbringung eines anderen Materials in die zu dotierende Molekülmatrix, zusätzliche freie Ladungsträger erzeugt. Als eingebrachter Fremdstoff können dabei entweder andere organische Moleküle, wie der bekannte Elektronenakzeptor F_4TCNQ , oder anorganische Materialien, wie Molybdänoxid oder Caesiumcarbonat, verwendet werden. Die Dotierung von „small molecules“ findet in der Regel durch thermisches co-Verdampfen beider Materialien im Vakuum statt. Dabei werden die Aufdampfraten beider Materialien gerade so gewählt, dass sich die gewünschte Dotierkonzentration einstellt. Die eingebrachten Moleküle erzeugen ähnlich wie im anorganischen Fall zusätzliche unbesetzte bzw. besetzte Zustände, die nahe am HOMO bzw. LUMO des Matrixmaterials liegen. Diese neuen Zustände können dann thermisch besetzt bzw. entleert werden und erzeugen dadurch freie Ladungsträger. Der genaue Mechanismus dieses Vorganges ist Inhalt einer anhaltenden Diskussion, in der zwei verschiedene Modelle zur Erklärung vorgeschlagen werden. Dabei handelt es sich zum Einen um das „Integer-Charge-Transfer“-Modell (ICT-Modell) [28, 29, 30, 31, 32, 33], in dem ein ganzzahliger Ladungsübertrag zwischen Matrix- und Dotantmolekülen angenommen wird, und zum Anderen um das „Charge-Transfer-Complex“-Modell (CTC-Modell) [34, 35, 36], in dem

2. Theoretische Grundlagen

die Bildung neuer Molekülorbitale angenommen und damit auch ein nicht-ganzzahliger Ladungstransfer theoretisch zugelassen wird. Im Folgenden sollen beide Modelle am Beispiel der p-Dotierung kurz vorgestellt werden.

Das „Integer-Charge-Transfer“-Modell

In Abbildung 2.9 a) ist das ICT-Modell schematisch dargestellt. Wird ein Dotant in die organische Matrix eingebracht, dessen LUMO energetisch tiefer liegt als das HOMO der Matrix, so ist ein Elektronenübertrag vom HOMO ins LUMO energetisch bevorzugt. Das transferierte Elektron besetzt dann das LUMO des Dotanten und lässt ein Loch im HOMO des beteiligten Matrixmoleküls zurück. Ähnlich wie bei der Dotierung von anorganischen Halbleitern, besteht zwischen den so getrennten Ladungen auf dem Dotanten und auf dem Matrixmolekül eine gegenseitige Anziehung, die aber deutlich stärker ist als im anorganischen Fall. Als anschaulicher Grund hierfür lässt sich die relativ geringe Abschirmung des anziehenden Potentials durch die niedrige Polarisierbarkeit organischer Materialien ($\epsilon \approx 3,0$) aufführen. Im ICT-Modell wird der Übertrag eines ganzen Elektrons angenommen, was zur Bildung von einfach geladenen Akzeptor- und Matrixmolekülen führt.

Das „Charge-Transfer-Complex“-Modell

Das CTC-Modell ist in Abbildung 2.9 b) gezeigt. Wird ein Dotant in die organische Matrix eingebracht, dessen LUMO energetisch tiefer oder im gleichen Bereich wie das HOMO der Matrix liegt, so können sich aufgrund des Überlapps der Molekülorbitale, eines Matrix- und eines Dotantmoleküls, neue Molekülorbitale ausbilden. Im Fall der p-Dotierung mischen sich dabei das HOMO des Matrixmoleküls mit dem LUMO des Dotantmoleküls. Dadurch bilden sich ein bindendes und ein antibindendes Molekülorbital mit einer charakteristischen Energielücke ΔE aus. Die neu gebildeten Molekülorbitale können sich dabei über beide beteiligte Moleküle erstrecken. Aufgrund der so auftretenden Bindung, zwischen den beiden Molekülen, und dem gemeinsamen delokalisierten Elektronensystem spricht man von Ladungstransferkomplexen (CT-Komplexen). Das bindende Molekülorbital wird durch die beiden Elektronen, die sich vorher im HOMO des Matrixmoleküls befanden, besetzt, wodurch sich insgesamt ein energetisch günstigerer Zustand einstellt. Effektiv ergibt sich aufgrund der Verschiebung der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen, vom Matrixmolekül auf den Dotanten, ein Ladungsübertrag. Die beiden effektiven Ladungen sind auf dem CT-Komplex lokalisiert und können so keinen Beitrag zur Erhöhung der Leitfähigkeit beitragen. Erst wenn

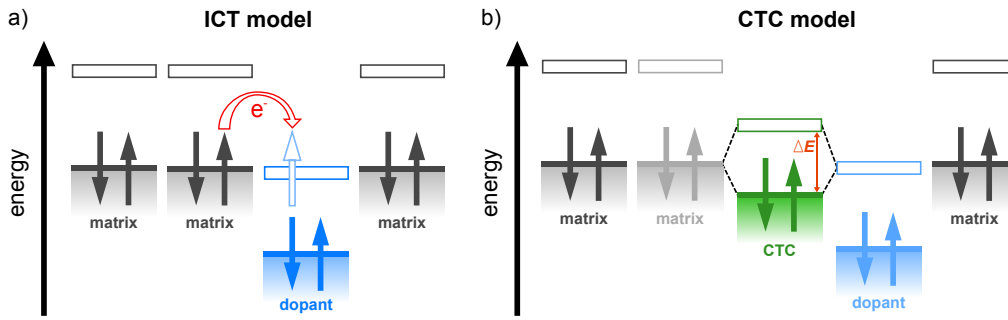


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Ladungstransfermechanismus beim p-Dotieren eines organischen Halbleiters im ICT-Modell **a)** und im CTC-Modell **b)**.

durch thermische Anregung das antibindende CTC-LUMO durch Elektronen aus dem HOMO benachbarter Matrixmoleküle besetzt wird, werden freie Ladungsträger erzeugt. Durch die Bildung neuer Molekülorbitale erlaubt das CTC-Modell auch einen nicht-ganzzahligen Ladungstransfer zwischen Dotant- und Matrixmolekülen.

Vergleich der Dotierung organischer und anorganischer Halbleiter

Im Unterschied zur Dotierung in anorganischen Halbleitern ist das Dotieren organischer Halbleiter für den Aufbau von Halbleiterbauelementen nicht zwingend erforderlich. Aufgrund der oftmals relativ geringen intrinsischen Leitfähigkeit organischer Halbleiter, wird das Dotieren jedoch häufig verwendet, um die Effizienz von organischen Bauelementen zu erhöhen [31, 37, 38]. Die Dotierkonzentrationen in organischen Halbleitern sind generell viel höher, als in anorganischen Halbleitern. Ein Massenanteil der Dotiermoleküle von mehr als 10% ist nicht ungewöhnlich [39, 40]. Neben der Erhöhung der Anzahl an freien Ladungsträgern kann das Dotieren noch weitere Effekte auf die Leitfähigkeit haben. Für die Leitfähigkeit σ gilt im Allgemeinen

$$\sigma = en\mu, \quad (2.34)$$

wobei e die Elementarladung, n die Ladungsträgerdichte und μ die Ladungsträgerbeweglichkeit ist. Die Leitfähigkeit hängt also auch von der Ladungsträgerbeweglichkeit im jeweiligen Material ab. Für ungeordnete organische Materialien findet man in der Regel nur sehr geringe Werte zwischen 10^{-5} und $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [41] für die Beweglichkeit. Ein Grund für diese niedrigen Werte können tiefe Fallenzustände in der Bandlücke sein. Diese behindern den Me-

2. Theoretische Grundlagen

chanismus des Hüpf-Transports der in ungeordneten organischen Materialien den Ladungstransport beschreibt [22, 23, 42]. Bei sehr niedrigen Dotierkonzentrationen füllen die entstehenden, zunächst freien Ladungen, die tiefen Fallenzustände auf, sodass zwar nicht die Anzahl der freien Ladungsträger, aber die Mobilität in der Schicht steigt [31, 43]. Nach Gleichung 2.34 steigt damit auch die Leitfähigkeit. Für sehr hohe Dotierkonzentrationen kann aber auch der umgekehrte Effekt auftreten. Dann wirken die eingebrachten Dotantmoleküle als Störstellen und behindern so den Ladungstransport. Als Resultat sinkt die Beweglichkeit und damit auch die Leitfähigkeit [31].

2.2.3. Wechselwirkung an Grenzflächen organischer und anorganischer Halbleiter

Die Wechselwirkung an Grenzflächen zwischen verschiedenen Halbleiterschichten ist besonders in organischen Halbleiterbauelementen von großer Bedeutung. Schon einfache organische Bauelemente können aus einer Vielzahl von Schichten bestehen, zwischen denen sich jeweils eine Grenzfläche befindet. In Abbildung 2.10 ist beispielhaft ein Schichtstapel einer einfachen organischen Leuchtdiode (*engl. organic light emitting device*, OLED) gezeigt. Neben den beiden meist anorganischen Elektroden besteht eine OLED in der Regel mindestens aus drei weiteren organischen Schichten, der Elektronentransportschicht, der Emissionsschicht und der Lochtransportschicht. Damit sind mindestens vier verschiedene Grenzflächen organischer Halbleiter in diesem Bauelement enthalten.

Im Laufe der Zeit wurden bei der Entwicklung neuer effizienterer Bauteile viele weitere Schichten zu dem gezeigten Schichtstapel hinzugefügt. Dazu gehören Ladungsträgersperr- [44] und Ladungsträgerinjektionsschichten [45, 46], sowie zusätzliche Emissionsschichten [47]. Außerdem werden bis zu drei OLED-Schichtstapel mit verschiedenfarbigen Emittern (rot, grün, blau) zu einem weiß emittierenden Bauteil aufeinander gestapelt [38, 47, 48, 49, 50]. In diesen Bauteilen sind oft mehr als 10 verschiedene Grenzflächen vorzufinden, von denen jede als Barriere für einen effizienten Ladungsträgertransport wirken kann. In anderen Bauelementen, wie organischen Solarzellen (*engl. organic solar cell*, OSC) oder organischen Dünnschichttransistoren (*engl. organic thin film transistor*, OTFT), treten ebenfalls viele Grenzflächen auf. Im Fall der OSCs haben diese Grenzschichten eine wichtige Bedeutung für die Funktionalität des Bauteils, da in OSCs an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche die für die Stromgewinnung entscheidende Ladungsträgertrennung stattfindet. Eine wichtige Eigenschaft, die einen großen Einfluss auf die Effizienz von Bauteilen besitzt, ist der Potentialverlauf an den Grenzflächen im Bauteil. Nur durch

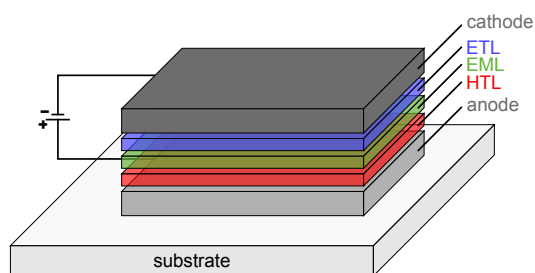


Abbildung 2.10: Schichtstapel einer einfachen OLED bestehend aus Substrat, Anode, Lochtransportschicht (*engl. hole transport layer*, HTL), Emissionsschicht (*engl. emission layer*, EML), Elektronentransportschicht (*engl. electron transport layer*, ETL) und Kathode.

Abstimmung des Potentialverlaufs an jeder einzelnen Grenzfläche auf die gewünschte Funktionalität lässt sich eine gute Bauteileffizienz erreichen.

Zur Beschreibung des Potentialverlaufs an Grenzflächen organischer Halbleiter, werden in der Regel Modelle und Ansätze verwendet, die für anorganische Halbleiter entwickelt wurden. Obwohl sie oftmals die tatsächlichen Umstände in organischen Bauteilen nicht korrekt beschreiben, werden diese Modelle auch in der organischen Elektronik zur Auswertung von Messdaten verwendet, da entsprechende Konzepte für den organischen Fall fehlen. Auch die Methoden, die zur Untersuchung dieser Effekte eingesetzt werden, besitzen gewisse Nachteile, da sie die empfindlichen organischen Materialien beschädigen können. Aus diesem Grund ist die Entwicklung zerstörungsfreier Methoden und neue Konzepte für ein besseres und grundlegendes Verständnis dieser Mechanismen erforderlich.

In nächsten Abschnitt soll zunächst ein grundlegendes Konzept für den Potentialverlauf an Grenzflächen zwischen Halbleitern dargestellt werden. Anschließend wird kurz auf verwendete Methoden zur Untersuchung des Potentialverlaufs eingegangen und mit der in dieser Arbeit verwendeten IR-Spektroskopie verglichen.

Der Potentialverlauf an der Grenzfläche zwischen Halbleitern

Der Potentialverlauf an der Grenzfläche zwischen zwei organischen Halbleitern ist in Abbildung 2.11 schematisch für verschiedene Fälle dargestellt. Sind beide Materialien nicht in Kontakt ergeben sich die Energieniveaus in beiden Materialien aus ihren intrinsischen Eigenschaften wie sie in Abschnitt 2.2.1 erläutert wurden. Das Fermi-Niveau liegt innerhalb der Bandlücke mit konstantem Abstand zum HOMO, LUMO und dem Vakuumniveau. Werden die Halbleitermaterialien in Kontakt gebracht, findet eine Anpassung der intrinsischen Potentiale statt, sodass die Fermi-Niveaus im thermischen Gleichgewicht in beiden Halbleitern den gleichen Wert besitzen.

Diese energetische Anpassung kann auf verschiedene Weisen durch Verschie-

2. Theoretische Grundlagen

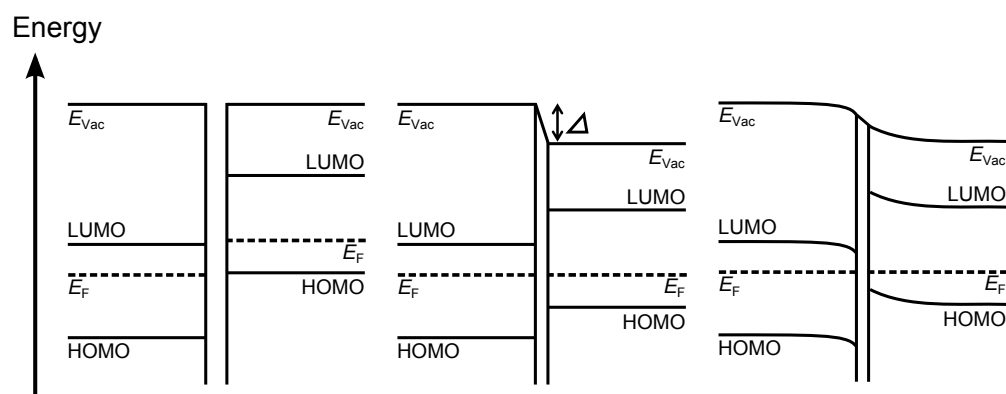


Abbildung 2.11: Modellhafte Darstellung des Potentialverlaufs an der Grenzfläche zwischen zwei organischen Halbleitern. Links: intrinsische Energieniveaus. Mitte: Energetische Anpassung anhand eines Grenzflächendipols. Rechts: Energetische Anpassung anhand eines Grenzflächendipols und einer Raumladungszone.

bung von Ladungen erreicht werden. Im mittleren Fall in Abbildung 2.11 ist die Anpassung durch einen sogenannten Grenzflächendipol gezeigt [51]. Dabei wird die vorhandene Fermi-Niveau-Differenz durch das Ausbilden eines Dipols direkt an der Grenzfläche ausgeglichen. Dieser Dipol kann entweder aufgrund von Ladungstransfer zwischen den beiden Materialien direkt an der Grenzfläche in entsprechende Grenzflächenzustände oder auch durch eine chemische Wechselwirkung gebildet werden. In diesem Fall bleiben die relativen Positionen der intrinsischen Energieniveaus der beiden Schichten erhalten und lediglich die Position der beiden Vakuumniveaus verschiebt sich um den Dipol Δ zueinander.

Reicht der so entstandene Dipol nicht aus, um die Fermi-Niveaus auszugleichen, beispielsweise wenn nicht genügend Oberflächenzustände vorhanden sind, findet zusätzlich noch ein weitreichender Ladungstransfer über die Grenzfläche hinaus statt. Dabei werden Ladungen zwischen den beiden Materialien ausgetauscht, um die Fermi-Niveaus in beiden Materialien anzupassen [52]. Aufgrund der transferierten Ladungen, bilden sich in den beiden Schichten an der Grenzfläche sogenannte Raumladungszonen aus, die nun elektrisch nicht mehr neutral sind. Im energetischen Bild führt der Ladungsaustausch zu einer Bandverbiegung des HOMOs hin zum Fermi-Niveau bzw. zu einer Absenkung des Fermi-Niveaus relativ zum HOMO, wie es rechts in Abbildung 2.11 dargestellt ist. In der Regel treten beide Arten von Ladungstransfer an einer Grenzfläche zwischen zwei organischen Halbleitern auf, so dass der in Abbildung 2.11 ganz rechts gezeigte Potentialverlauf zu erwarten ist [53, 54].

Eine detailliertere Beschreibung dieser Effekte von ISHII ET AL. findet sich in [52].

Methoden zur Untersuchung des Potentialverlaufs an Grenzflächen

Die wichtigsten und am häufigsten verwendete Methoden zur Untersuchung von Potentialverläufen und Wechselwirkungen an Grenzflächen sind Photoelektronenspektroskopie (PES) und Kelvin-Sonden-Messungen (KP-Messungen, *engl. Kelvin probe*).

Mit einer Kelvin-Sonde kann die Austrittsarbeit, also die Lage des Fermi-Niveaus, eines Materials bestimmt werden. In konventionellen KP-Messplätzen wird dazu eine mehrere Quadratmillimeter große Messspitze, die über eine Auslese-Elektronik leitend mit der Probe verbunden ist, nahe an der zu untersuchenden Probe in Schwingung versetzt. Der kapazitive Aufbau von Probe und Messspitze sorgt, aufgrund des zeitlich veränderten Abstandes, für einen Strom zwischen Spitze und Probe. Dieser Strom wird mit Hilfe der Auslese-Elektronik durch anlegen einer Gegenspannung auf null geregelt. Die eingestellte Gegenspannung entspricht gerade der Austrittsarbeitendifferenz zwischen Probe und Spitze. Aus der bekannten Austrittsarbeit der Spitze kann dann die Austrittsarbeit der Probe bestimmt werden. Durch die makroskopische Ausdehnung der Messspitze, wird bei dieser Methode die Austrittsarbeit über eine große Fläche hinweg gemittelt, was besonders homogene und saubere Proben erfordert.

Mit PES-Messungen kann man, neben der Bestimmung der Austrittsarbeit, noch deutlich mehr Informationen über die Probe erhalten. Zum Beispiel kann die Verteilung der besetzten elektronischen Zustände energetisch vermessen werden. Bei dieser Messmethode wird der äußere photoelektrische Effekt ausgenutzt, um die besetzten elektronischen Zustände zu spektroskopieren. Neben dieser Information erhält man außerdem die Lage des Fermi-Niveaus relativ zum Vakuumniveau und die Lage des HOMO's relativ zum Fermi-Niveau. Damit kann mit dieser Methode ein, bis auf das LUMO, vollständiges Banddiagramm erstellt werden. Bei der PES handelt es sich um eine besonders oberflächensensitive Methode, die nur Rückschlüsse über die Eigenschaften der obersten Schichten zulässt.

Für beide Methoden wird erst durch eine aufwendige Messreihe mit vielen Messungen für verschiedenen Schichtdicken des zu untersuchenden Schichtstapels der Potentialverlauf entlang einer Grenzfläche bestimmt. In der Regel muss dabei mehrmals zwischen Messung und Probenpräparation gewechselt werden, was häufig mit einem Probentransfer im Vakuum einhergeht. Gemeinsam haben beide vorgestellten Methoden, dass mit ihnen Potentialverläufe direkt gemessen werden können.

2. Theoretische Grundlagen

Mit der in dieser Arbeit verwendeten *in-situ* IR-Spektroskopie kann ein anderer Effekt der energetischen Potentialanpassung an Grenzflächen untersucht werden. Durch den auftretenden Ladungstransfer an der Grenzfläche werden in organischen Materialien geladene Moleküle erzeugt. Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, können diese geladenen Moleküle mit IR-Spektroskopie identifiziert und quantifiziert werden. Damit erhält man Informationen zur Wechselwirkung an Grenzflächen, die mit Ergebnissen von KP- oder PES-Messungen verglichen werden können. Ein wichtiger Vorteil dabei ist, dass die Messung der IR-Spektren während der Probenpräparation stattfinden kann. Dadurch werden im Vergleich zu KP- und PES-Messungen deutlich kürzere Mess- und Präparationszeiten erzielt, woraus sich eine verringerte Verunreinigungen der Probe ergibt. Die Schrittweite bei der Untersuchung des Potentialverlaufs kann bei dieser Methode durch die Kombination von Aufdampfrate und Messzeit pro Einzelmessung eingestellt werden. Natürlich ist es auch möglich, ähnlich wie bei den zuvor erläuterten Methoden, die IR-Spektren immer zwischen zwei Aufdampfschritten zu messen.

Mathematische Beschreibung des Potentialverlaufs in der Raumladungszone mit dem „Simplified-Distributed-States-Model“

Um die Ergebnisse von IR-Spektroskopie mit den ermittelten Potentialverläufen aus KP- oder PES-Messungen vergleichen zu können, muss ein Zusammenhang zwischen beiden Messgrößen gefunden werden. In Abbildung 2.12 a) ist der Potentialverlauf an einer Grenzfläche zwischen zwei Halbleitern dargestellt. In diesem Fall ist vereinfachend nur der Verlauf des Potentials in der Raumladungszone eines Halbleiters gezeigt und es wurde die Position der Grenzfläche auf den räumlichen Ursprung gesetzt.

Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, kann mit IR-Spektroskopie die Anzahl geladener Moleküle in der untersuchten Schicht bestimmt werden. Dabei ist es nicht möglich zu unterscheiden bei welcher Schichtdicke sich die Ladungen befinden. Es findet immer eine Detektion aller Ladungen für die gesamte Schicht statt. Die Messgröße ist daher die Anzahl geladener Moleküle in einer Schicht mit der Gesamtschichtdicke L bezogen auf die Fläche des Messflecks oder kurz $N(L)$. Die Größe $N(L)$ ist eine Flächenladungsdichte und darf nicht mit der Raumladungsdichte $n(x)$, welche die Ladungsträgerdichte an einer Stelle x in der Schicht angibt, gleichgesetzt werden. Vielmehr lässt sich $N(L)$ durch Integration von $n(x)$ über die gesamte Schichtdicke mit

$$N(L) = \int_0^L n(x) dx \quad (2.35)$$

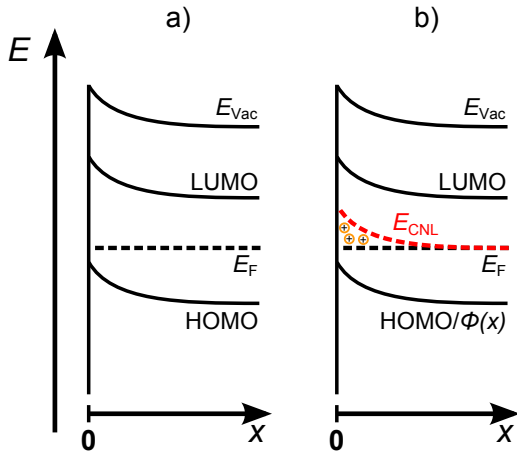


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des Potentialverlaufs in der Raumladungszone an der Grenzfläche zwischen zwei organischen Halbleitern ohne a) und mit eingezeichnetem Ladungsneutralitätsniveau b). Der räumliche Nullpunkt wurde so gewählt, dass er direkt an Grenzfläche zwischen beiden Materialien liegt.

bestimmen. Die Raumladungsdichte $n(x)$ ist über die Poissonsgleichung mit dem Potential $\phi(x)$ verknüpft. Es gilt

$$\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} = -\frac{e}{\epsilon \epsilon_0} n(x). \quad (2.36)$$

Dabei steht e für die Elektronenladung, ϵ für die relative dielektrische Konstante der Schicht und ϵ_0 für die Dielektrizitätskonstante des Vakuums.

Einen weiteren Zusammenhang zwischen $n(x)$ und $\phi(x)$ erhält man aus einer Betrachtung der entleerten bzw. befüllten Zustände in der Raumladungszone wie sie von MANKEL ET AL. in [55] durchgeführt wurde. In Abbildung 2.12 b) ist zusätzlich zu dem geraden Verlauf der Fermi-Energie noch das sogenannte Ladungsneutralitätsniveau (*engl. charge neutrality level*, E_{CNL}) eingezeichnet. Dieses Niveau gibt an, bis zu welcher Energie die vorhandenen Zustände im Halbleiter besetzt sein müssen, um einen elektrisch neutralen Halbleiter zu erhalten. In einem ungestörten Halbleiter entspricht dieses Niveau gerade dem Fermi-Niveau. In einer Raumladungszone verläuft das E_{CNL} parallel zu HOMO und LUMO und weicht daher vom konstanten Fermi-Niveau ab. Die in Abbildung 2.12 b) im Bereich zwischen E_{CNL} und dem Fermi-Niveau eingezeichneten positiven Ladungen stehen für die in diesem Bereich entleerten Zustände.

Die Anzahldichte dieser entleerten Zustände, an einer bestimmten Position x in der Schicht, erhält man aus einer Integration der Zustandsdichte $DOS(E)$ (*engl. density of states*) bis E_{CNL} an dieser Position. Dabei müssen die, nach der Fermi-Dirac-Verteilung besetzten Zustände, abgezogen werden, sodass sich

2. Theoretische Grundlagen

für die Raumladungsdichte

$$n(x) = \int_0^{E_{\text{CNL}}(x)} \left(1 - \frac{1}{1 + \exp[(E - E_{\text{F}})/k_{\text{B}}T]} \right) \text{DOS}(E) \, dE \quad (2.37)$$

ergibt. Dabei steht T für die Temperatur und k_{B} für die Boltzmann-Konstante.

Für die Beschreibung der Zustandsdichte $\text{DOS}(E)$ innerhalb der Bandlücke gibt es unterschiedliche Modelle. Das bekannteste, und für anorganische Halbleiter verwendete Modell, für einen p-n-Übergang ist das Schottky-Modell [56]. Dabei wird angenommen, dass es innerhalb der Bandlücke nur einen Akzeptor- bzw. Donatorzustand gibt, der entleert bzw. befüllt werden kann. Die Zustandsdichte kann in diesem Modell als δ -Funktion angenommen werden. Daraus ergibt sich eine räumlich konstante Raumladungsdichte innerhalb der ausgebildeten Raumladungszone und ein quadratischer Verlauf des Potentials. Mit diesem Modell lassen sich die Verhältnisse an p-n-Übergängen in dotierten anorganischen Halbleitern sehr gut beschreiben [26, 33].

Für organische Halbleiter lässt sich dagegen der gemessene Potentialverlauf in der Raumladungszone nur schlecht mit dem Schottky-Modell beschreiben. So weicht zum Beispiel die Form des mittels PES gemessenen Oberflächenpotentials von CuPc für verschiedene Schichtdicken auf ZnSe deutlich von der mit dem Schottky-Modell ermittelten Form ab [57]. Der Grund für diese Abweichungen liegt in der stark vereinfachenden Annahme im Schottky-Modell, dass es nur einen Zustand innerhalb der Bandlücke gibt. In organischen Festkörpern gibt es aufgrund der größeren energetischen Unordnung in der Regel eine große Anzahl an Zuständen innerhalb der Bandlücke, die breit verteilt sein können. Über eine Anpassung der Zustandsdichte $\text{DOS}(E)$ in Gleichung 2.37 kann diese Eigenschaft organischer Halbleiter in der Bestimmung der Raumladungsdichte bzw. des Potentials berücksichtigt werden.

So nehmen OTTINGER ET AL. eine vom HOMO bzw. LUMO exponentiell in die Bandlücke abfallende Zustandsdichte an und können mit diesem Modell den Verlauf des Oberflächenpotentials von C₆₀ auf Kupfer, der mit KP-Messungen ermittelt wurde, sehr gut beschreiben [58]. Eine andere Möglichkeit der Beschreibung zeigen LANGE ET AL. in [59], indem sie die Zustandsdichte als Gaußverteilung um einen charakteristischen Energiewert annähern. Mit diesem Modell können die Oberflächenpotentialverläufe verschiedener Polymere auf unterschiedlichen Substraten wie zum Beispiel Gold, Silber und Molybdänoxid (MoO₃) beschrieben werden. Ein Problem dieser beiden Modelle, die als „distributed-states-models“ (engl. für Model der verteilten Zustände) bezeichnet werden, ist aber, dass sich keine analytische Lösung für die Raumladungsdichte

bzw. das Potential finden lässt und stets numerische Näherungen durchgeführt werden müssen.

Um eine analytische Lösung zu erhalten wurden von MANKEL ET AL. eine Reihe von Vereinfachungen vorgeschlagen [55]. In diesem „simplified distributed-states-model“ wird eine konstante Zustandsdichte $DOS(E) = DOS$ angenommen und darüber hinaus die Besetzung der Zustände nach der Fermi-Dirac-Verteilung vernachlässigt, also $T = 0$ K gesetzt. Mit diesen Vereinfachungen erhält man aus Gleichung 2.37

$$n(x) = \int_{E_F}^{E_{CNL}(x)} DOS dE = DOS \cdot (E_{CNL}(x) - E_F). \quad (2.38)$$

Der Verlauf von $E_{CNL}(x)$ entspricht dem Verlauf der Bandverbiegung in der Raumladungszone und kann daher über

$$E_{CNL}(x) = e(\phi(\infty) - \phi(x)) + E_F \quad (2.39)$$

berechnet werden. Die Größe $\phi(x)$ bezeichnet den Potentialverlauf des HOMOs in der untersuchten Schicht und $\phi(\infty)$ steht für den Grenzwert des HOMOs einer sehr dicken Schicht. Setzt man Gleichung 2.39 in Gleichung 2.38 ein, so erhält man

$$n(x) = DOS \cdot e \cdot (\phi(\infty) - \phi(x)). \quad (2.40)$$

Dieses Ergebnis kann nun in die Poissongleichung aus 2.36 eingesetzt werden, woraus sich

$$\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} = -\frac{DOS \cdot e^2}{\epsilon \epsilon_0} (\phi(\infty) - \phi(x)) \quad (2.41)$$

ergibt. Zur Lösung dieser Differentialgleichung werden noch entsprechende Randbedingungen benötigt. Zunächst wird festgelegt, dass das Potential bei $x = 0$ Null ist:

$$\phi(0) = 0.$$

Außerdem wird noch berücksichtigt, dass das elektrische Feld \vec{E} an der Oberfläche der Schicht bei $x = L$ ebenfalls Null sein muss:

$$\vec{E}(L) = -\left. \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \right|_{x=L} = 0.$$

2. Theoretische Grundlagen

Ein korrekter Lösungsansatz für das Potential ϕ an der Stelle x einer Schicht mit der Dicke L ist dann

$$\phi(x, L) = \phi(\infty) \left[1 - \frac{\cosh(k[L - x])}{\cosh(kL)} \right] \quad \text{mit } k = e \sqrt{\frac{DOS}{\epsilon \epsilon_0}}. \quad (2.42)$$

Mit diesem Ergebnis konnten MANKEL ET AL. den Potentialverlauf an Grenzflächen verschiedener organischer Halbleiter, wie etwa CBP auf MoO_3 oder Pentacen auf ZnSe , sehr gut beschreiben [55].

Aus diesem Ausdruck für das Potential kann die entsprechende Raumladungsdichte in der Raumladungszone berechnet werden. Setzt man die Gleichungen aus 2.42 in Gleichung 2.40 ein, so erhält man für $n(x, L)$ den Ausdruck

$$n(x, L) = \phi(\infty) k^2 \frac{\epsilon \epsilon_0}{e} \frac{\cosh(k[L - x])}{\cosh(kL)}. \quad (2.43)$$

Diese Größe beschreibt die Raumladungsdichte $n(x)$ in der Raumladungszone einer Schicht mit der Dicke L . Die ermittelte Messgröße bei IR-Messungen $N(L)$ ist nach Gleichung 2.35 durch

$$N(L) = \int_0^L \phi(\infty) k^2 \frac{\epsilon \epsilon_0}{e} \frac{\cosh(k[L - x])}{\cosh(kL)} dx = \phi(\infty) k \frac{\epsilon \epsilon_0}{e} \tanh(kL) \quad (2.44)$$

gegeben.

Der Parameter $\phi(\infty)$ kann als maximale Verschiebung des HOMO-Potentials relativ zur ungestörten Lage des HOMOs für hohe Schichtdicken mit PES-Messungen bestimmt werden, wohingegen der Parameter k sowie der darin enthaltene konstante Wert der Zustandsdichte DOS den räumlichen Verlauf des Potentials bzw. der Raumladungsdichte beschreibt. Beide Parameter können durch entsprechendes Anfitten der ermittelten Messgrößen sowohl mit PES-Messungen, als auch mit IR-Messungen bestimmt und verglichen werden.

3. Experimenteller Aufbau

Die Präparationsmethoden für organische Halbleiter lassen sich in die zwei Untergruppen *Lösungsprozessierung* und *Vakuumprozessierung* zusammenfassen. Für beide Prozessierungsgruppen gilt, dass sie unter streng definierten Bedingungen ablaufen müssen, um eine hohe Reproduzierbarkeit zu erreichen. Da Verunreinigungen aus der Umgebungsluft, wie Wasser und Sauerstoff, organische Halbleiter degradieren können [60, 61, 62, 63], ist die Präparation im Vakuum für die Untersuchung der grundlegenden Effekte und Mechanismen oft zu bevorzugen.

Das Clustertool ist ein integriertes Ultrahochvakuumsystem, das verschiedene Präparationskammern für organische Materialien sowie für Metalle mit mehreren Analysekkammern verbindet. Der in dieser Arbeit verwendete IR-Aufbau stellt eine Analysekkammer des Clustertools dar. Mit dem Verteilersystem des Clustertools ist es möglich Proben von den Präparationskammern zu den Analysekkammern bzw. zwischen den Analysekkammern zu transferieren ohne die Probe aus dem Vakuum nehmen zu müssen.

In diesem Kapitel sollen zunächst das Clustertool sowie die anderen Analysemethoden beschrieben und im Anschluss genauer auf den IR-Aufbau eingegangen werden.

3.1. Das Clustertool

Neben den Depositionskammern, in denen dünne organische und anorganische Schichten mittels thermischen Verdampfens hergestellt werden können, ist auch eine Handschuhbox über eine Schleuse mit dem Clustertool verbunden. Darin können unter Schutzatmosphäre sowohl verschiedene Lösungsprozessierungsschritte als auch Probenvor- und -nachbereitung sowie Schattenmaskenwechsel durchgeführt werden. Damit ist es möglich einzelne dünne Schichten bis hin zu kompletten elektrischen Bauteilen zu präparieren.

Die hergestellten Proben können über ein Verteilersystem zu den verschiedenen Analysekkammern transportiert werden. In Abbildung 3.1 ist eine schematische Draufsicht des Clustertools gezeigt. Für eine detaillierte Beschreibung des Depositions- und Verteilersystems sei an dieser Stelle auf [64] verwiesen. Neben

3. Experimenteller Aufbau

dem IR-Aufbau sind noch zwei weitere Analyseaufbauten mit dem Clustertool verbunden, die im Folgenden näher beschrieben werden.

Rastersondenmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie

Der am Clustertool genutzte Aufbau AURIGA von ZEISS besteht aus einem Rasterelektronenmikroskop und einem fokussierten Ionenstrahl. Zusätzlich wurde von DME ein Rastersondenmikroskop eingebaut. Damit können gleichzeitig verschiedene Rastersondenuntersuchungen wie Rasterkraft-, Rastertunnel- oder Raster-Kelvin-Mikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie unter Hochvakuumbedingungen durchgeführt werden. Die Kombination dieser Methoden mit einem fokussierten Ionenstrahl erlaubt die detaillierte Untersuchung der morphologischen Eigenschaften von Oberflächen und von Potentialverläufen an Querschnitten organischer Schichten oder ganzer Bauteile.

Ein zusätzlicher UHV-Rastersondenmikroskopieaufbau erlaubt außerdem die Untersuchung von Oberflächen bei niedrigen Drücken von bis zu 10^{-10} mbar. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus und der Methoden findet sich in [65].

Photoelektronenspektroskopie

Mit Hilfe von hochenergetischer elektromagnetischer Strahlung werden bei der Photoelektronenspektroskopie (PES) Elektronen mittels des äußeren photoelektrischen Effektes in Festkörpern angeregt, sodass sie das Vakuumniveau erreichen und die Probe verlassen können. Die so entstandenen Photoelektronen besitzen unterschiedliche kinetische Energien, deren Verteilung spektroskopiert wird. Je nachdem welche Anregungsenergie gewählt wurde, unterscheidet man zwischen Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, bei der mit Röntgenlicht angeregt wird (*engl. X-ray Photoelectron spectroscopy*, XPS) und UV-Photoelektronenspektroskopie, bei der mit UV-Licht angeregt wird (*engl. UV Photoelectron spectroscopy*, UPS).

Mit XPS werden die besetzten Zustände der Kernniveaus der Atome mit hoher Bindungsenergie untersucht. Die aus der Probe ausgelösten Elektronen besitzen eine, für das jeweilige Kernniveau charakteristische, kinetische Energie. In XP-Spektren treten daher sogenannte Emissionslinien der unterschiedlichen Kernzustände auf. Je nach Oxidationsstufe oder Bindungszustand der Atome liegen die Emissionslinien bei spezifischen Bindungsenergien. Zu einer Emissionslinie können unterschiedliche Komponenten beitragen. Aufgrund der

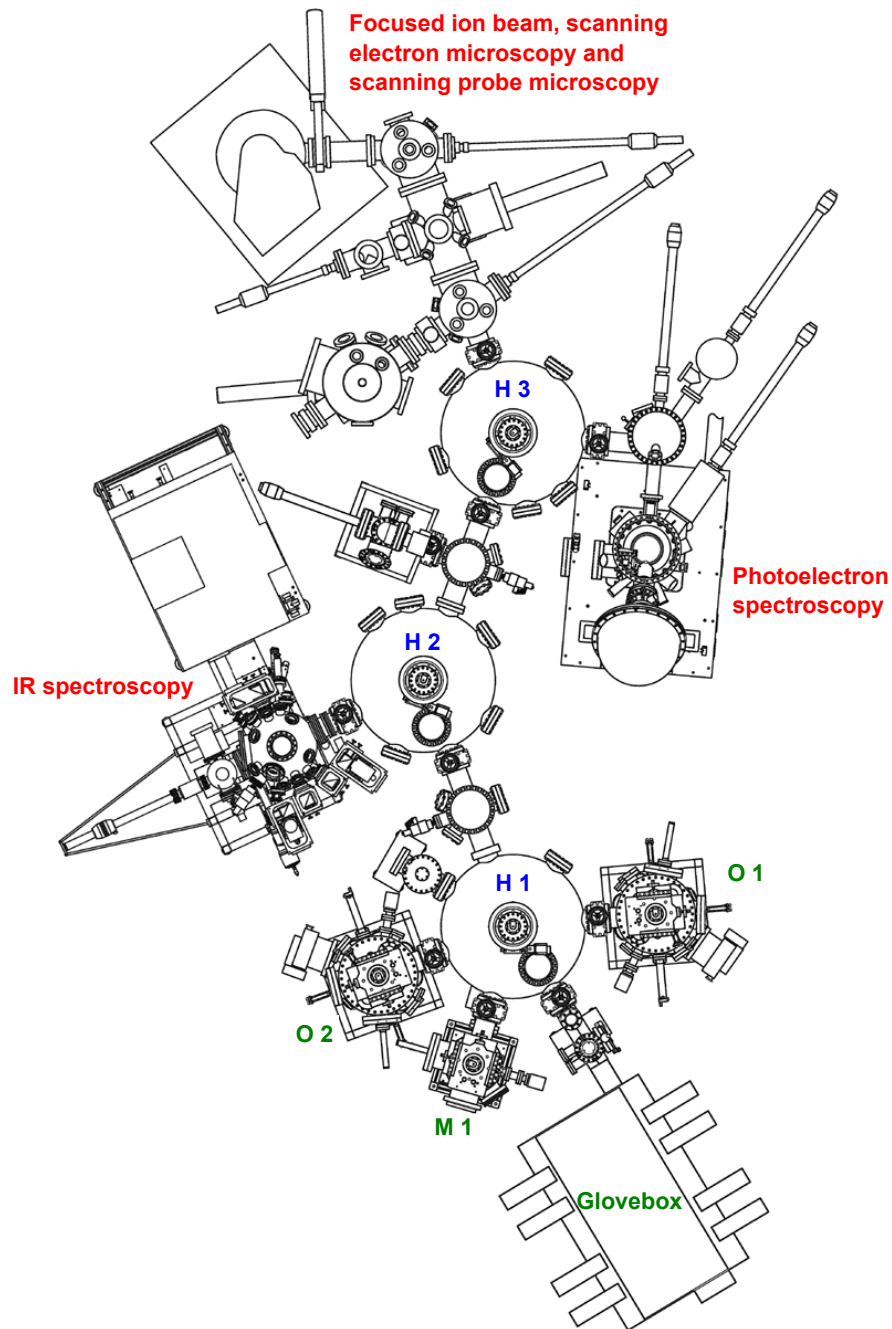


Abbildung 3.1: Draufsicht des Clustertools. M1: Metalldepositions-kammer, O1-O2: Organikdepositions-kammer, H1-H3: Verteilersystem. Über das Handlersystem sind die Depositionskammern und die Handschuhbox mit den Analyse-kammern verbunden. Abbildung entnommen aus [64] und überarbeitet.

3. Experimenteller Aufbau

Spin-Bahn-Wechselwirkung der Elektronen sind zum Beispiel die Emissionslinien, die durch Auslösen eines Elektrons aus einem p- oder d-Atomorbital erzeugt werden, in Dubletts aufgespalten und bestehen daher aus zwei Komponenten. XP-Messungen können Informationen über die chemische Zusammensetzung der Schichten und mögliche Ladungsüberträge liefern.

Mit UPS werden die Valenzzustände in der Nähe der Fermienergie untersucht. In organischen Festkörpern werden diese Valenzzustände vom energiereichsten, besetzten Molekülorbital, dem sogenannten HOMO, gebildet. Die ausgelösten Elektronen mit der höchsten kinetischen Energie haben die niedrigste Bindungsenergie und stammen daher aus dem HOMO. Damit entspricht die energetische Position des HOMOs gerade der Ionisationsenergie. Außerdem kann mit dieser Methode auch die Position der Fermienergie bestimmt werden.

Aufgrund der kurzen mittleren Weglänge der erzeugten Photoelektronen in Festkörpern, ist PES eine sehr oberflächensensitive Methode, die nur Aussagen über die obersten Nanometer der Probe zulässt. Der am Clustertool eingesetzte PES-Aufbau ist eine VERSA-PROBE II von PHI. Für XPS Untersuchungen wird eine Aluminiumanode als Röntgenstrahlquelle mit einer Emissionsenergie von 1486,6 eV und für UPS Untersuchungen eine Heliumgasentladungslampe mit Emissionsenergien von 21,2 eV und 40,6 eV benutzt. Eine genauere Beschreibung des Aufbaus und der Methode findet sich in [66].

3.2. Der IR-Aufbau

Die im Folgenden gezeigten IR-Spektren wurden alle im IR-Aufbau des Clustertools gemessen. Der Aufbau besteht aus einem Fourier-Transform Infrarot-Spektrometer (FTIR-Spektrometer) VERTEX 80v von BRUKER, das an eine UHV-Depositionskammer angekoppelt ist. Die UHV-Kammer wurde kundenspezifisch und zusammen mit den UHV-Teilen des Clustertools von VG-SCIENIA hergestellt. Die Ankopplung des Spektrometers an die Depositionskammer erlaubt es, IR-Spektren von Proben in der UHV-Kammer sogar während der Präparation zu messen. Der in Abbildung 3.2 gezeigte IR-Aufbau wurde im Rahmen dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit Kollegen geplant, aufgebaut und in Betrieb genommen. Im Folgenden soll auf die einzelnen Bestandteile des IR-Aufbaus und deren Funktionsweise eingegangen werden.

3.2.1. Das Spektrometer

Das Spektrometer VERTEX 80v ist ein evakuierbares FTIR-Spektrometer, bei dem die spektrale Information mittels eines Michelson-Interferometers und

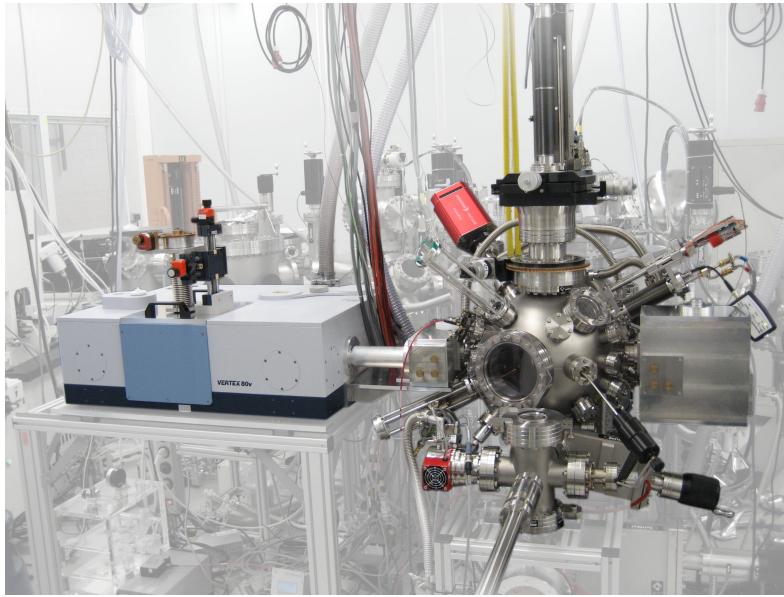


Abbildung 3.2: Foto des IR-Aufbaus. Links: FTIR Spektrometer ; Rechts: UHV-Depositionskammer.

einer anschließenden Fourier-Transformation erhalten wird. Der Strahlengang des Spektrometers ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Nach Durchlaufen eines Blendenrads, wird der divergente Infrarot-Strahl durch einen Parabolspiegel in einen Parallelstrahl umgewandelt, der dann über einen weiteren planaren Spiegel ins Michelson-Interferometer eingekoppelt wird. Dort durchläuft er zunächst einen Strahlteiler, der den Strahl in zwei Teilstrahlen aufteilt. Jeweils ein Strahlteil wird auf den festen und auf den beweglichen Interferometerspiegel gelenkt. Anschließend werden die beiden Teilstrahlen vom Strahlteiler wieder zusammengefügt und aus dem Interferometer gelenkt. Ein weiterer Parabolspiegel fokussiert nun den IR-Strahl auf die im Probenraum am Fokuspunkt befindliche Probe. Nach Durchlaufen der Probe wird der Strahl wahlweise auf einen der zwei Detektoren fokussiert.

Das Spektrometer wird mit einer Vakuumpumpe evakuiert, um störende Absorptionsbanden von Restgasen wie H_2O und CO_2 im Spektrometer zu minimieren. Aufgrund des luftgelagerten beweglichen Spiegels im Interferometer, sinkt der Druck im Spektrometer aber nicht unter einen Wert von etwa 4 mbar. Das Luftlager ist in diesem Aufbau an eine Stickstoff-Druckleitung angeschlossen, sodass sich im Laufe der Zeit eine stark mit Stickstoff angereicherte Atmosphäre ausbildet, welche die störenden Absorptionsbanden weiter verringert. Insgesamt ist darauf zu achten, dass sich die Zusammenset-

3. Experimenteller Aufbau

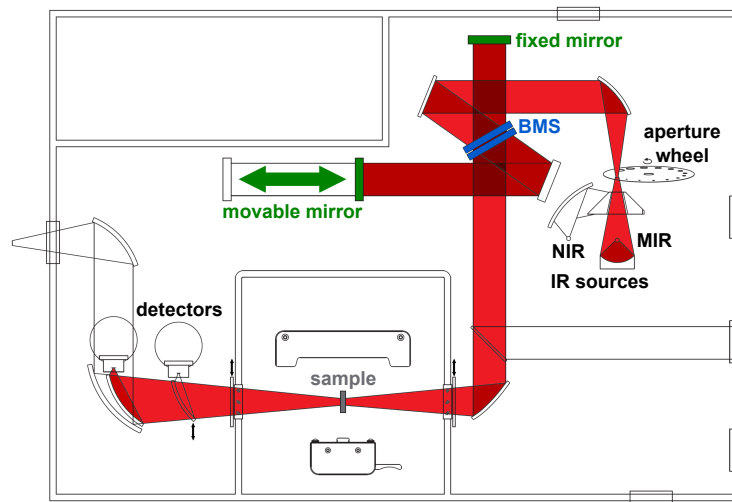


Abbildung 3.3: Strahlengang im Spektrometer VERTEX 80v. Abbildung entnommen aus [67] und überarbeitet.

zung des Restgases im Spektrometer innerhalb einer Messung, also zwischen Referenzmessung und Probenmessung, nicht zu stark ändert.

Das Spektrometer bietet die Möglichkeit mit verschiedenen Kombinationen aus Strahlungsquelle, Strahlteiler und Detektor in unterschiedlichen Spektralbereichen vom fernen IR (FIR) über das mittlere IR (MIR) bis hin zum nahen IR (NIR) zu messen.

Strahlungsquellen

Als Strahlungsquellen stehen ein Global und eine Wolfram-Glühlampe zur Verfügung. Der Global wird für Messungen im FIR und MIR benutzt und besteht aus einem U-förmigen Siliziumcarbid-Stab, der durch Anlegen einer Spannung zum Glühen gebracht wird. Dabei erreicht er eine Temperatur von etwa 1200 K und emittiert ein breites IR-Spektrum, dessen Intensitätsmaximum bei etwa 4000 cm^{-1} liegt.

Für Messungen im NIR wird eine Glühlampe mit Wolfram-Glühdraht verwendet. Der Glühdraht wird ebenfalls durch Anlegen einer Spannung erhitzt und emittiert ein Spektrum, das vom sichtbaren Spektralbereich über das NIR, bis ins MIR reicht.

Strahlteiler

Um den IR-Strahl im Interferometer in zwei Teilstrahlen aufteilen zu können, wird ein Strahlteiler (*engl. beamsplitter*, BMS) im Interferometer benötigt. Dafür stehen vier verschiedene Strahlteiler für die unterschiedlichen Spektralbereiche zur Verfügung. In dieser Arbeit wurden für die Messungen im MIR ein Strahlteiler aus Kaliumbromid (KBr) und für Messungen im NIR ein Strahlteiler aus Calciumfluorid (CaF_2) benutzt. Zwei weitere Strahlteiler aus Mylar können für Messungen im FIR eingesetzt werden. Da die Strahlteiler sehr empfindlich und zum Teil auch hygroskopisch sind, werden sie, wenn sie nicht benutzt werden, in speziell dafür vorgesehenen Halterungen im evakuierten Spektrometer gelagert.

Detektoren

Für die in dieser Arbeit gezeigten Spektren im MIR Bereich wurden ein MCT Detektor und ein DLaTGS Detektor sowie für Messungen im NIR Bereich ein InGaAs Detektor benutzt. Die Namen dieser Detektoren leiten sich aus den verwendeten Detektormaterialien ab.

Der im NIR Bereich benutzte InGaAs (Indium-Gallium-Arsenid) Detektor ist ein Halbleiterdetektor, der den inneren Photoelektrischen Effekt ausnutzt. Durch Einstellen der stöchiometrischen Zusammensetzung des ternären Halbleitersystems lässt sich die Bandlücke, und damit der Spektralbereich in dem der Detektor empfindlich ist, einstellen. Trifft Licht passender Wellenlänge auf das Detektorelement, werden Elektronen aus dem Valenzband des Halbleiters ins Leitungsband angehoben und erhöhen damit die Leitfähigkeit des Materials. Wird eine konstante Spannung an das Detektorelement angelegt, so kann durch Messen des daraus resultierenden Stroms die veränderte Leitfähigkeit bestimmt werden. Diese Leitfähigkeit ist dann proportional zur eingestrahlten Lichtintensität. Da der InGaAs eine Bandlücke besitzt, die keine thermische Anregung bei Zimmertemperatur zulässt, besitzt er sehr gute Stabilitätseigenschaften.

In dieser Arbeit wurde hauptsächlich der MCT Detektor für Messungen im MIR Bereich benutzt. Auch dieser Detektor ist ein Halbleiterdetektor und nutzt ebenfalls den inneren Photoelektrischen Effekt. Als Detektormaterial wird der Halbleiter Quecksilber-Cadmium-Tellurid (HgCdTe ; *engl. Mercury Cadmium Telluride*) benutzt. Wie beim InGaAs Detektor, lässt sich auch bei diesem ternären Halbleitersystem der Empfindlichkeitsbereich des Detektors durch die stöchiometrischen Zusammensetzung variieren. Um die niederenergetische MIR Strahlung detektieren zu können, ist die Bandlücke dieses Detektors mit etwa 70 meV sehr gering, was eine thermische Anregung innerhalb des Halbleiters

3. Experimenteller Aufbau

Detector	Spectral range	Beamsplitter	IR-Source
MIR DLaTGS D301	450 - 5300 cm ⁻¹	KBr	Globar
MCT D316	580 - 7000 cm ⁻¹	KBr	Globar
InGaAs D424	5800 - 12800 cm ⁻¹	CaF ₂	Tungsten lamp

Tabelle 3.1: Übersicht über die verwendeten Kombinationen von Lichtquellen, Strahlteilern und Detektoren sowie die damit zugänglichen Spektralbereiche.

bereits bei Zimmertemperatur zulässt. Dieser störende Einfluss auf das Signal-Rausch-Verhältnis (*engl. Signal-Noise S/N*) wird minimiert, indem MCT Detektoren mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. MCT Detektoren zeichnen sich daher durch ein sehr gutes S/N-Verhältnis aus. Bei hohen Lichtintensitäten zeigt der MCT Detektor allerdings starke Nichtlinearitäten, weshalb er sich vor allem zur Messung von schwachen Absorptionsbanden im Spektrum eignet.

Im Gegensatz dazu zeigen DLaTGS Detektoren sehr gute Stabilitäts- und Linearitätseigenschaften. Das Detektorelement dieser Detektortypen besteht aus deuteriertem L-Alanin dotiertem Tri-Glycin-Sulfat (C₆D₁₇N₃SO₁₀; DLaTGS oder DTGS). Dieses Material besitzt einen sehr großen pyroelektrischen Koeffizienten, der zur Lichtdetektion genutzt wird. Trifft Licht auf das Detektorelement auf, so erwärmt es sich, was wiederum zu einer Änderung der Polarisation führt. Dieser Effekt kann in Form einer Spannung gemessen werden. Der vorhandene MIR DLaTGS Detektor ist deutlich unempfindlicher als der MCT Detektor, weshalb er in dieser Arbeit aufgrund seiner guten Linearitätseigenschaften nur eingesetzt wurde, um starke Absorptionsbanden zu messen.

In Tabelle 3.1 sind alle verwendeten Kombinationen von Lichtquellen, Strahlteilern und Detektoren, sowie die damit zugänglichen Spektralbereiche, aufgelistet. Eine detailliertere Beschreibung der Spektrometerbestandteile findet sich in [68].

Funktionsweise des FTIR-Spektrometers

In Abbildung 3.4 ist der Aufbau eines FTIR-Spektrometers schematisch skizziert. Der von der Lichtquelle emittierte IR-Strahl wird in ein Michelson-Interferometer gelenkt. Dort fällt er zunächst auf einen Strahlteiler, der den Strahl in zwei möglichst gleichstarke Strahlen aufteilt. Einer dieser Teilstrahlen wird von einem festen Spiegel wieder zurück zum Strahlteiler reflektiert. Der andere Teilstrahl wird von einem beweglichen Spiegel, der sich entlang der Strahlrichtung vor und zurück bewegt, ebenfalls zurück zum Strahlteiler reflektiert. Am Strahlteiler werden die beiden Strahlen wieder zusammengefügt

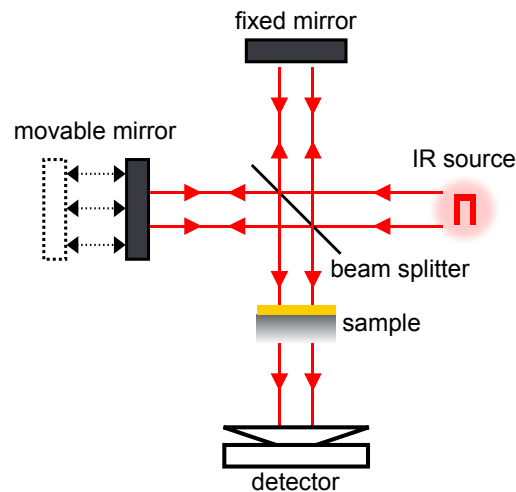


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau eines FTIR-Spektrometers.

und in Richtung der zu untersuchenden Probe gelenkt. Dabei geht ein Teil des Lichts verloren, da es in Richtung der Lichtquelle gelenkt wird. Die beiden zusammengeführten Teilstrahlen besitzen nun aufgrund der unterschiedlichen Abstände zwischen dem Strahlteiler und den beiden Interferometerspiegeln einen Gangunterschied von Δx , der zu Interferenz im überlagerten IR-Strahl führt. Je nach Messgeometrie wird die Intensität des Lichtstrahls nach Transmission durch die Probe oder nach Reflexion an der Probe vom Detektor gemessen.

Um aus der gemessenen Intensität der breitbandig emittierten IR-Strahlung eine spektrale Information zu erhalten, wird die durch das Michelson-Interferometer erzeugte Interferenz verwendet. Dazu wird die Intensität am Detektor in Abhängigkeit der Spiegelposition des beweglichen Spiegels gemessen. Die Spiegelposition wird mithilfe eines HeNe-Lasers, der ebenfalls das Michelson-Interferometer durchläuft, bestimmt. Eine Photodiode misst das Interferenzsignal des Lasers und bestimmt so die äquidistanten Nulldurchgänge des Interferenzmusters, an denen dann die Intensität des IR-Strahls aufgezeichnet und zusammen mit der ermittelten Spiegelposition gespeichert wird. Den so ermittelten Zusammenhang zwischen IR-Intensität und Spiegelposition nennt man Interferogramm $I(\Delta x)$. Es stellt die eigentliche Messgröße des FTIR-Spektrometers dar. Daraus kann mit einer Fourier-Transformation die gesuchte spektrale Intensität $I(\tilde{\nu})$ auf folgende Weise berechnet werden.

Zunächst wird vereinfachend angenommen, dass die Feldstärken beider Teilstrahlen den gleichen Wert E_0 besitzen und Licht mit nur einer Wellenlänge

3. Experimenteller Aufbau

λ verwendet wird. Als Ausgangspunkt wird die elektromagnetische Feldstärke $E(x, t)$ des interferierten Strahls am Detektor betrachtet. Es gilt

$$E(x, t) = \frac{E_0}{2} e^{i(2\pi\tilde{\nu}x - \omega t)} + \frac{E_0}{2} e^{i(2\pi\tilde{\nu}(x+\Delta x) - \omega t)} \quad (3.1)$$

$$= \frac{E_0}{2} e^{i(2\pi\tilde{\nu}x - \omega t)} (1 + e^{2\pi i \tilde{\nu} \Delta x}). \quad (3.2)$$

In dieser Darstellung wurde anstatt der Wellenlänge λ die in der IR Spektroskopie gebräuchlichere Wellenzahl $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ und die entsprechende Kreisfrequenz ω benutzt.

Die Intensität am Detektor errechnet sich dann mit $I(\Delta x, \tilde{\nu}) = |E(x, t)|^2$ zu

$$I(\Delta x) = \frac{E_0^2}{4} (1 + e^{i2\pi\tilde{\nu}\Delta x})(1 + e^{-i2\pi\tilde{\nu}\Delta x}) \quad (3.3)$$

$$= \frac{E_0^2}{2} (1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x)) = I_0 (1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x)), \quad (3.4)$$

wobei mit $I_0 = \frac{E_0^2}{2}$ die Intensität der beiden Teilstrahlen bezeichnet wird.

Da bisher nur eine Wellenlänge betrachtet wurde, die IR-Lichtquelle aber ein breitbandiges Spektrum emittiert, muss der Ausdruck für $I(\Delta x, \tilde{\nu})$ aus Gleichung 3.4 nun noch über alle Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ integriert werden

$$I(\Delta x, \tilde{\nu}) = \int_0^\infty I(\Delta x, \tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \int_0^\infty I(\tilde{\nu}) (1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x)) d\tilde{\nu} \quad (3.5)$$

$$= \text{const.} + \int_{-\infty}^\infty I(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x) d\tilde{\nu}. \quad (3.6)$$

An dieser Stelle kommt die namensgebende Fouriertransformation zur Anwendung, da Gleichung 3.6 eine Fourierentwicklung der spektralen Intensität $I(\tilde{\nu})$ darstellt. Eine Rücktransformation liefert dann das gesuchte Frequenzspektrum

$$I(\tilde{\nu}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty I(\Delta x) \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x) d\Delta x. \quad (3.7)$$

Im Anhang A.1 in Abbildung A.1 a) und b) sind ein gemessenes Interferogramm und das daraus berechnete IR-Spektrum dargestellt. Die spektrale Auflösung ist durch den endlichen Verfahrensweg des beweglichen Spiegels im Interferometer beschränkt, da nur für diesen Bereich die Rücktransformation

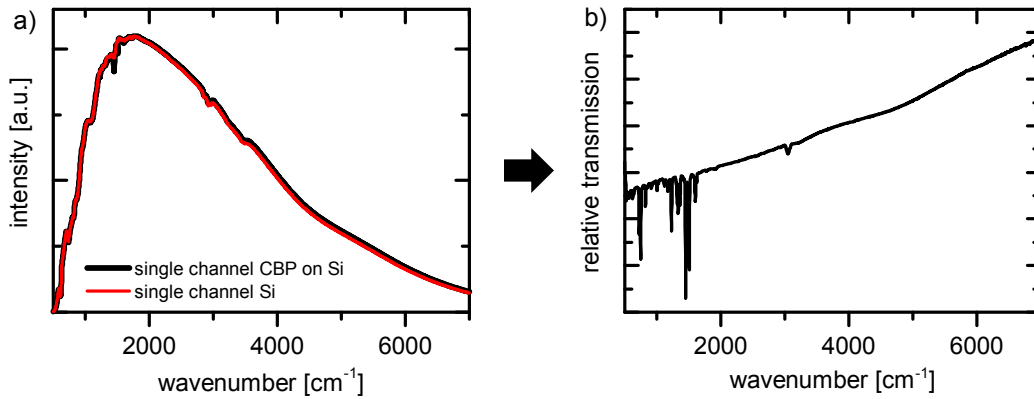


Abbildung 3.5: a) Einkanalspektren eines unbedampften (rot) und eines mit 80 nm CBP bedampften Siliziumsubstrates (schwarz). b) Berechnetes relatives Transmissionsspektrum von 80 nm CBP auf Silizium.

durchgeführt werden kann.

Das im Anhang A.1 in Abbildung A.1 b) gezeigte Frequenzspektrum ist ein sogenanntes Einkanalspektrum und weist noch viele Einflüsse auf, die nicht auf die untersuchte Probe zurückzuführen sind. Die Form des Spektrums ähnelt der theoretischen Abstrahlcharakteristik des als Lichtquelle verwendeten Siliziumcarbid-Stabes, der als Planckscher Strahler angesehen werden kann. Zudem beeinflussen die verschiedenen optischen Bauelemente im Spektrometer, wie Spiegel und Strahlteiler, die Form des Einkanalspektrums. Auch vorhandenes Restgas kann zu zeitlich veränderbaren Absorptionsbanden führen, die unbedingt von den zu untersuchenden Absorptionsbanden der Probe unterschieden werden müssen. Daher wird neben des Einkanalspektrums der Probe immer ein entsprechendes Referenzspektrum gemessen. Teilt man beide Spektren durcheinander, erhält man ein Relativspektrum, indem sich die äußeren Einflüsse herauskürzen:

$$\frac{Einkanalmessung_{\text{Probe}}}{Einkanalmessung_{\text{Referenz}}} = \text{Relativspektrum}_{\text{Probe}}.$$

Durch passende Wahl des Referenzspektrums kann man wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben aus den Relativspektren die dielektrische Funktion der untersuchten Schicht bestimmen. In Abbildung 3.5 a) sind Einkanalspektren eines unbedampften und eines mit CBP bedampften Siliziumsubstrates und in 3.5 b) das daraus ermittelte relative Transmissionsspektrum gezeigt.

3. Experimenteller Aufbau

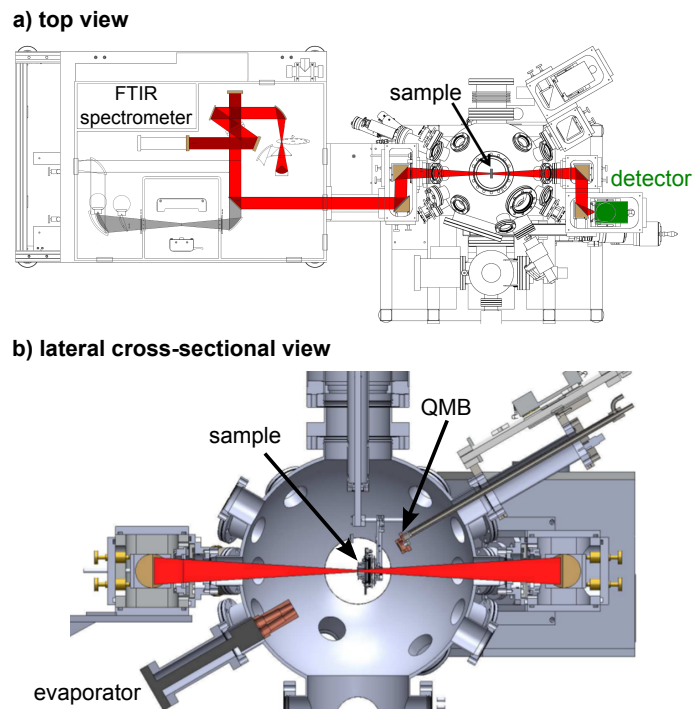


Abbildung 3.6: a) Draufsicht auf den IR Aufbau. b) Schnittansicht des IR-Aufbaus von vorne. Beide Darstellungen entnommen aus [64] und überarbeitet.

3.2.2. Die UHV-Kammer

Der zweite Teil des IR-Aufbaus ist eine UHV-Depositionskammer, die gleichzeitig als Messkammer genutzt werden kann. Darin können dünne Schichten organischer und anorganischer Materialien aufgedampft und untersucht werden. Es besteht außerdem die Möglichkeit, IR-Spektren auch während des Aufdampfvorganges zu messen und so das Schichtwachstum direkt zu untersuchen. In Abbildung 3.6 ist eine Draufsicht und eine Schnittansicht des IR-Aufbaus dargestellt. Eine ausführlichere Beschreibung der UHV-Kammer und deren Komponenten findet sich in [64].

Der Strahlengang im IR-Aufbau

Um den IR-Strahl in die UHV-Kammer einzukoppeln, wird er zunächst über einen beweglichen planaren Spiegel aus dem Spektrometer in die Einkoppelkammer gelenkt. Dort wird der Strahl mit Hilfe eines weiteren Planarspiegels auf einen Parabolspiegel gelenkt, der den Strahl dann auf die Probe in der UHV-Kammer fokussiert. Nach Durchlaufen der Probe, die sich in der Mitte der

kugelförmigen UHV-Kammer im Fokuspunkt des Spiegels befindet, wird der nun erneut aufgeweitete Strahl nach Reflexion an zwei weiteren Parabolspiegeln in der Detektorkammer auf den Detektor fokussiert. Sowohl die Einkoppelkammer als auch die Detektorkammer sind über spezielle selbst konstruierte IR durchlässige Fenster an die UHV-Kammer angeschlossen. Als Fenstermaterial wurde ein im IR transparenter Kaliumbromidkristall (KBr-Kristall) benutzt.

Um störende Einflüsse vom Restgas im Strahlengang zu minimieren, werden auch die Einkoppelkammer und die Detektorkammer auf einen Druck von etwa 4 mbar evakuiert. Um den Strahlengang auch im evakuierten Zustand justieren zu können, sind alle Spiegelhalter mit Vakuumdurchführungen ausgestattet. Dies erlaubt eine sehr genaue Justierung des Strahlengangs, was sich in einem sehr geringen Intensitätsverlust von etwa 20% bei Messungen in der UHV-Kammer im Vergleich zu Messungen im Spektrometer zeigt [64].

Zusätzlich zur beschriebenen Transmissionsgeometrie ist es in diesem Aufbau auch möglich, den IR Strahl an der Probe unter einem Winkel von 75° zur Oberflächennormalen zu reflektieren und sogenannte IR-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) Messungen durchzuführen. Damit können auch IR undurchlässige Substratmaterialien genutzt und zusätzlich Grenzflächeneffekte zur Signalverstärkung eingesetzt werden.

Die Bestandteile der UHV-Kammer

Die in dieser Arbeit genutzte UHV-Kammer besteht aus zwei verschiedenen, durch ein Plattenventil getrennte Teilkammern, von denen die größere Depositions- und Messkammer zusätzlich ans Clustertool angeflanscht ist. Die kleinere Transferkammer wird benutzt um Proben ein- und auszuschleusen. Durch eine selbst konstruierte Transfergabel besteht die Möglichkeit bis zu 3 Proben gleichzeitig ein- bzw. auszuschleusen oder auch im Vakuum zu lagern. Beide Kammern werden von Turbomolekularpumpen gepumpt und mit Druckmessröhren überwacht.

Zentrale Bestandteile der Depositionskammer sind die verschiedenen Verdampfer, die zur Probenpräparation eingesetzt werden. Dabei handelt es sich um drei wassergekühlte Zwei-Tiegel-Verdampfer von MBE, von denen zwei für Verdampfungstemperaturen bis 800°C und einer bis 1500°C eingesetzt werden können. Bei allen Verdampfern werden je nach Temperaturbereich entweder Quarztiegel (bis 800°C) oder Tiegel aus pyrolysiertem Bornitrid (PBN, bis 1500°C) mithilfe von Tantalfilamenten geheizt und die Tiegeltemperatur mit Thermoelementen überwacht. Die Regelung der Tiegeltemperatur während des Depositionsvorgangs wird von zwei Eurotherm-Kontrollern übernommen. Diese können die Tiegeltemperaturen eines Verdampfers, aufgrund der Was-

3. Experimenteller Aufbau

serkühlung, unabhängig von einander stabil einstellen. Zusätzlich verfügen alle Verdampfer über eine Blendenvorrichtung, die es erlaubt beide Tiegelöffnungen jeweils einzeln oder gemeinsam zu öffnen. Damit ist es möglich zwei verschiedene Materialien aus einem oder aus zwei verschiedenen Verdampfern gleichzeitig zu verdampfen. Die Aufdampftrate kann mit einer Quarzwaage, die sich den Verdampfern gegenüber befindet, gemessen werden.

Die Probe selbst befindet sich während der Präparation und dem Messvorgang auf einer justierbaren Probenaufnahme. Mithilfe eines Manipulators kann die Probe in alle drei Raumrichtungen bewegt und zusätzlich um die Z-Achse gedreht werden. Dies ermöglicht eine exakte Positionierung der Probe, was für die hier gezeigten Messungen unerlässlich ist. Außerdem kann die ganze Probenaufnahme und damit auch die Probe sowohl während der Präparation als auch während der Messung durch Widerstandsheizung geheizt oder mit LN_2 gekühlt werden. Auch hier wird die Temperatur mit Thermoelementen an zuvor geeichten Positionen überwacht. Es können Substrattemperaturen zwischen 120K und 480K erreicht werden.

Zur Überwachung der Zusammensetzung des Restgases in der Kammer wurde ein Massenspektrometer des Typs QMG 220 PRISMAPLUS von PFEIFFER benutzt. Dabei handelt es sich um ein kommerzielles Quadrupolmassenspektrometer, das Masse-zu-Ladung-Verhältnisse im Bereich von 1 bis 200 detektieren kann. Es wurde in dieser Arbeit zur Untersuchung und Aufklärung verschiedener Zersetzungsmechanismen verwendet. Dazu wurde die Zusammensetzung des Restgases in der UHV-Messkammer vor und während der verschiedenen Aufdampfschritte mit einem Massenspektrometer untersucht.

Funktionsweise des Massenspektrometers

In einem Massenspektrometer muss der zu untersuchende Analyt, in diesem Fall das Restgas in der UHV-Kammer, zunächst ionisiert werden. Dazu werden im verwendeten QMG 220 PRISMAPLUS Elektronen mit einer Glühwendel emittiert und durch Anlegen einer Spannung zwischen der Glühwendel und einem Gitterkäfig in den Gitterkäfig beschleunigt. Im Gitterkäfig wechselwirken die Elektronen durch Stöße mit dem Restgas und ionisieren die darin enthaltenen Moleküle oder Atome. Die ionisierten Gasbestandteile werden dann wiederum mithilfe einer angelegten Spannung beschleunigt und in den Massenfilter, der auch Analysator genannt wird, gelenkt. Dort werden die ionisierten Teilchen nach ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis getrennt und ihre Anzahl mit einem Detektor erfasst.

Im hier verwendeten QMG 220 PRISMAPLUS von PFEIFFER wird ein veränderliches elektrisches Quadrupolfeld als Analysator benutzt. Die erzeugten

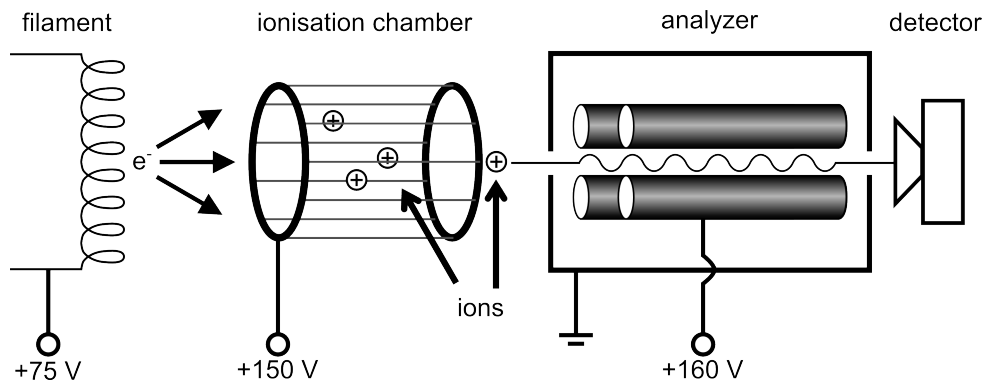


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des Aufbaus des verwendeten Massenspektrometers QMG 220 PRISMA PLUS von PFEIFFER.

Ionen werden über ein statisches elektrisches Feld auf eine Energie von etwa 100 eV beschleunigt und dann in den Analysator gelenkt. Der Analysator besteht aus vier Stabelektroden, deren Schnittpunkte mit einer Ebene senkrecht zur Zylinderachse ein Quadrat ergeben und von denen jeweils die zwei gegenüberliegenden auf gleichem Potential liegen. Die Ionen werden so in den Analysator gelenkt, dass sie sich entlang der gedachten Mittelachse der Stabelektroden bewegen. Es wird eine Spannung mit einem Gleich- und einem hochfrequenten Wechselspannungsanteil an die Elektroden angelegt, wodurch die Ionen von ihrer geraden Bahn auf eine sinusförmige Bahn abgelenkt werden. Durch passende Einstellung der Werte des Gleich- und Wechselspannungsanteils, sowie der Frequenz der Wechselspannung, können nur Ionen mit einem bestimmten Masse-zu-Ladung-Verhältnis das Quadrupolfeld durchqueren. Alle anderen Ionen werden durch das elektrische Feld von der zentralen Bahn abgelenkt, verlassen irgendwann den Quadrupol und werden nicht detektiert. Die durch das Quadrupolfeld transmittierten Ionen werden mit einem Detektor quantitativ erfasst. Stimmt man die Einstellungen des Quadrupolfeldes durch, so erhält man ein Massenspektrum des untersuchten Restgases.

Als Detektor wurde ein Sekundärelektronenvervielfacher (*engl. secondary electron multiplier*, SEM) verwendet, in dem das Signal der eintreffenden Ionen um mehrere Größenordnungen verstärkt wird. In Abbildung 3.7 ist der Aufbau des verwendeten Massenspektrometers schematisch dargestellt. Die Abbildung wurde entsprechend Zeichnungen und Angaben des Herstellers aus [69] und [70] erstellt.

In einem so ermittelten Massenspektrum des Restgases sind viele verschiedene Banden, die unterschiedlichen Masse-zu-Ladung-Verhältnissen entsprechen, enthalten. Dies ist zum Teil auf die Zusammensetzung des Restgases aus

3. Experimenteller Aufbau

verschiedenen Molekülspezies wie Wasser, CO_2 , O_2 , N_2 zurückzuführen. Neben den charakteristischen Banden bei den entsprechenden Masse-zu-Ladung-Verhältnissen der einfach geladenen intakten Moleküle, kommen aber auch aufgrund verschiedener Effekte weitere Banden im Spektrum vor.

So können die Moleküle bei der Ionisation auch mehrfach geladen werden, was zu Banden bei entsprechend verringerten Masse-zu-Ladung-Verhältnissen führt. Außerdem können die Bestandteile des Restgases bei der Ionisation aufgrund der Kollision mit Elektronen auch in unterschiedliche Bestandteile zerbrechen. In diesem Fall spricht man von Fragmentierung des Analyts. Jeder Analyt weist dabei eine spezifische Fragmentierung auf, die als charakteristische Eigenschaft zur Bestimmung der Molekülspezies genutzt werden kann.

4. Materialien und Methoden

4.1. Materialien

Zur Untersuchung des Ladungstransfers in organischen Halbleitern, wurde in dieser Arbeit CBP mit Cs_2CO_3 n-dotiert und α -NPD mit $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ p-dotiert. Außerdem wurden die Grenzflächen zwischen CBP bzw. α -NPD und MoO_3 untersucht.

Im Folgenden sollen alle Materialien, sowie das verwendete Substrat vorgestellt werden. In Abbildung 4.4 sind die Elektronenaffinitäten und Ionisationsenergie, sowie die Position des Fermi-Niveaus der in dieser Arbeit verwendeten Materialien, dargestellt.

4.1.1. Caesiumcarbonat (Cs_2CO_3)

Die anorganische Verbindung Caesiumcarbonat wird als Ausgangsmaterial zur n-Dotierung von Elektronentransportmaterialien verwendet. Caesiumcarbonat ist im Gegensatz zu anderen Caesiumverbindungen oder elementarem Caesium stabil in Luft, was die Handhabung erleichtert. Über den genauen Dotiermechanismus von thermisch verdampftem Cs_2CO_3 in dotierten Schichten organischer Materialien, gibt es sich widersprechende Veröffentlichungen. Dabei wird vor allem die Zersetzung von Cs_2CO_3 während des Verdampfens thematisiert.

So schließen WU ET AL. aus dem Vergleich von Intensitätsverhältnissen und Positionen der Emissionslinien der Kernzustände von Kohlenstoff und Caesium in XPS-Messungen an aufgedampften Cs_2CO_3 Schichten, dass keine Dekomposition von Caesiumcarbonat beim Verdampfen auftritt [46].

In einer anderen Arbeit von HUANG ET AL. wird mit XPS-Messungen eine Zersetzung von Cs_2CO_3 in Cs_2O und weitere Suboxide mit einem Cs:O Atomanzahlverhältnis von 2,096:1 beobachtet [71]. Während dem Verdampfen von Cs_2CO_3 wurde von HUANG ET AL. außerdem das Freiwerden von CO_2 mittels Massenspektrometrie festgestellt, was ebenfalls für eine Zersetzung in Cs_2O spricht. Ähnliche Beobachtungen machten auch BRIERE ET AL. mit UPS-Messungen an thermisch verdampften Cs_2CO_3 [72].

Zudem wurde von LI ET AL. eine vollständige Zersetzung von Cs_2CO_3 in

4. Materialien und Methoden

CO₂, O₂ und metallisches Caesium vorgeschlagen [73]. Dies schließen LI ET AL. aus einem Verdampfungsexperiment, bei dem Cs₂CO₃ direkt auf einen Schwingquarz aufgedampft und so die deponierte Masse bestimmt wird. Ein anschließender Vergleich dieser Masse mit der Massendifferenz des Tiegels vor und nach dem Verdampfen liefert Hinweise auf eine vollständige Zersetzung von Cs₂CO₃.

Auch die ermittelten Elektronenaffinitäten und Ionisationsenergien variieren in diesen Veröffentlichungen, sodass sich kein klares Bild für den Verdampfungsprozess ergibt [13]. Gemeinsam haben aber alle Arbeiten, dass das durch Verdampfen erhaltene Material eine sehr geringe Austrittsarbeit von 2,2 bis 1,5 eV besitzt, was die guten n-Dotierungseigenschaften erklärt [13, 71]. Das hier verwendete Material wurde von SIGMA-ALDRICH mit einer Reinheit von 99,995% bezogen und ohne weitere Reinigung thermisch aufgedampft.

4.1.2. 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP)

Die Strukturformel von CBP ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Das CBP-Molekül besteht aus einem zentralen Biphenyl-Fragment, an das auf beiden Seiten jeweils über eine C-N Bindung eine Carbazol-Gruppe angebunden ist. In der organischen Elektronik wird es aufgrund seiner guten ambipolaren Leitfähigkeitseigenschaften ($\mu_{\text{Löcher}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $\mu_{\text{Elektronen}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [74]) häufig als Ladungstransportschicht, sowohl für Elektronen, als auch für Löcher eingesetzt. Durch die besonders hohe Bandlücke von 4 eV [12] ist es außerdem auch gut als Matrixmaterial in der Emitterschicht von OLEDs einsetzbar [75, 76]. Das hier verwendete Material wurde von Sigma-Aldrich mit einer Reinheit von 99,9% bezogen und ohne weitere Reinigung thermisch aufgedampft.

Weitere Eigenschaften:

Elektronenaffinität: 2,23 eV ¹ [12]

Ionisationspotential: 6,23 eV ² [12]

Dichte: 1,7 g/cm³ [77]

Molare Masse: 484,6 g/mol

Dielektrischer Hintergrund ϵ_{∞} : 2,9 ³

¹Ermittelt mit IPES.

²Ermittelt mit UPS.

³Ellipsometermessung von Jens Trollmann, Kirchhoff-Institut für Physik, siehe auch [64].

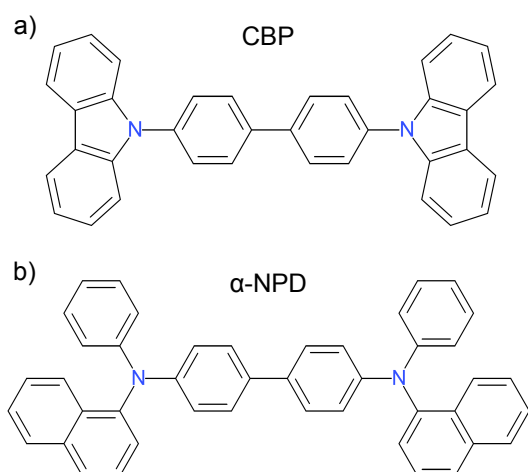


Abbildung 4.1: a) Molekülstruktur von 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP). b) Molekülstruktur von N,N'-Di-[(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl]-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (α -NPD)

4.1.3. N,N'-Di-[(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl]-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (α -NPD)

Ähnlich wie CBP besteht auch α -NPD aus einem zentralen Biphenyl-Fragment, an das ebenfalls über eine C-N Bindung auf beiden Seiten jeweils eine Phenyl- und eine 1-Naphthyl-Gruppe angebunden sind. Die Strukturformel von α -NPD ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Aufgrund seiner hohen Lochmobilität von $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bis $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [78] wird α -NPD als Lochtransportmaterial [39, 74, 79], aber auch als Elektronenblockschicht in OLEDs eingesetzt [14]. Das hier verwendete Material wurde von Sigma-Aldrich mit einer Reinheit von 99% bezogen und ohne weitere Reinigung thermisch aufgedampft.

Weitere Eigenschaften:

Elektronenaffinität: $1,52 \text{ eV}^4$ [12]

Ionisationspotential: $5,47 \text{ eV}^5$ [12]

Dichte: $1,7 \text{ g/cm}^3$ ⁶

Molare Masse: $588,7 \text{ g/mol}$

Dielektrischer Hintergrund: $3,0$ ⁷

⁴Ermittelt mit IPES.

⁵Ermittelt mit UPS.

⁶Aus Ermangelung von Messwerten wurde der Wert geschätzt.

⁷Ellipsometermessung von Jens Trollmann, Kirchhoff-Institut für Physik, siehe auch [64].

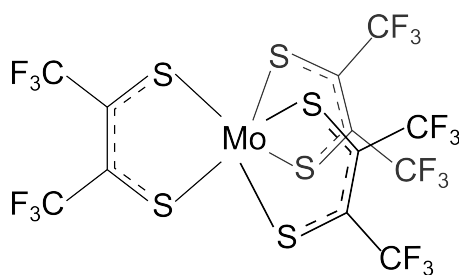


Abbildung 4.2: Molekülstruktur von Molybdän-tris[1,2-bis(trifluoromethyl)ethane-1,2-dithiolene] ($\text{Mo}(\text{tfd})_3$).

4.1.4. Molybdän-tris[1,2-bis(trifluoromethyl)ethane-1,2-dithiolene] ($\text{Mo}(\text{tfd})_3$)

Der Metall-organische Komplex $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ besteht aus einem zentralen Molybdänatom an das drei identische Liganden über jeweils zwei Mo-S Bindungen angebunden sind. Die Molekülstruktur von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die perfluorierten Methylgruppen der Liganden sorgen dabei für eine hohe Elektronenaffinität (EA) von 5,6 eV [80], was $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ zu einem möglichen p-Dotanten in der organischen Elektronik macht. Es wurde bereits gezeigt, dass sich die Leitfähigkeit einer mit $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ dotieren Schicht α -NPD im Vergleich zu einer reinen α -NPD-Schicht um mehrere Größenordnungen erhöhen lässt [80]. Das hier verwendete Material wurde von der Arbeitsgruppe um SETH MARDER⁸ bezogen und ohne weitere Reinigung thermisch aufgedampft. Da nur etwa 100 mg des Materials vorhanden war, konnte nur eine begrenzte Zahl von Proben hergestellt werden.

Weitere Eigenschaften:

Elektronenaffinität: 5,59 eV⁹ [80]

Ionisationspotential: 7,84 eV¹⁰ [80]

Dichte: 1,7 g/cm³¹¹

Molare Masse: 774,3 g/mol

Dielektrischer Hintergrund: 3,0¹²

⁸Prof. Dr. Seth Marder, Georgia Institute of Technology, USA.

⁹Ermittelt mit IPES.

¹⁰Ermittelt mit UPS.

¹¹Aus Ermangelung von Messwerten wurde der Wert geschätzt.

¹²Aus Ermangelung von Messwerten wurde der Wert geschätzt.

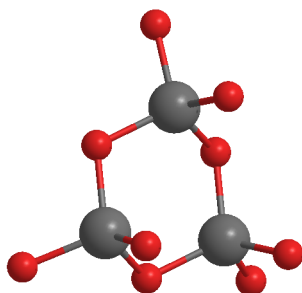


Abbildung 4.3: Molekülstruktur von MoO_3 , hier Mo_3O_9 -Cluster

4.1.5. Molybdän(VI)-oxid (MoO_3)

Das Übergangsmetalloxid Molybdän(VI)-oxid bzw. MoO_3 zeichnet sich durch seine besonders hohe Elektronenaffinität von 6,7 eV aus [12]. Daher eignet es sich in der organischen Elektronik als p-Dotant für eine große Anzahl organischer Lochtransportmaterialien [12, 77, 81, 82, 83]. Außerdem wird es auch als Lochinjektionsschicht in organische Bauteilen verwendet [45, 84]. Dazu wird eine dünne Schicht des reinen Materials direkt zwischen die Anode und die Lochtransportschicht aufgedampft, was zu einer Verringerung der Injektionsbarriere führen kann [9, 85]. Eine weitere Anwendung finden Übergangsmetalloxide wie MoO_3 als Ladungsträgergenerationsschicht in gestapelten OLEDs, wo es als Verbindungsschicht zwischen den einzelnen OLED-Schichtstapeln eingesetzt wird [76, 86]. Übergangsmetalloxide sind für diese Verwendungen besonders geeignet, da sie neben passenden elektronischen Eigenschaften, wie einer hohen Austrittsarbeit, in der Regel auch eine große Bandlücke aufweisen, sodass sie die Funktionalität der optischen Bauelemente nicht negativ durch Absorptionen beeinflussen. Das hier verwendete Material wurde von Sigma-Aldrich mit einer Reinheit von 99,99% bezogen und ohne weitere Reinigung thermisch aufgedampft. Mit Massenspektrometrie wurde gezeigt, dass MoO_3 beim thermischen Verdampfen hauptsächlich in $(\text{MoO}_3)_3$ -Clustern auftritt (siehe Abbildung 4.3) [87].

Weitere Eigenschaften:

Elektronenaffinität: 6,7 eV ¹³ [12]

Ionisationspotential: 9,68 eV ¹⁴ [12]

Dichte: 4,1 g/cm³ [88]

Molare Masse: 143,9 g/mol

Dielektrischer Hintergrund: 3,1¹⁵

¹³Ermittelt mit IPES.

¹⁴Ermittelt mit UPS.

¹⁵Ellipsometermessung von Jens Trollmann, Kirchhoff-Institut für Physik, siehe auch [64]

4. Materialien und Methoden

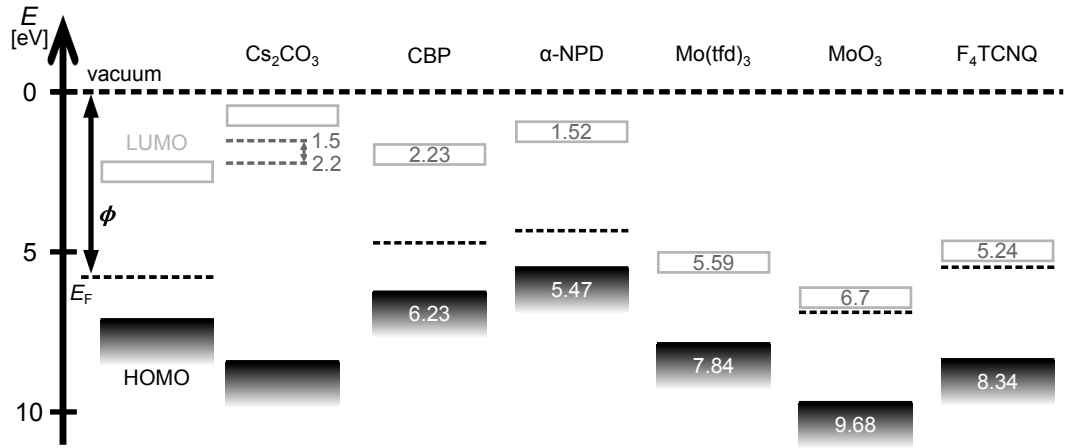


Abbildung 4.4: Vergleich der Positionen von HOMO, LUMO und Fermi-Niveau von Cs₂CO₃ [13, 71], CBP [12], α-NPD [12], Mo(tfd)₃ [80], MoO₃ [12] und F₄TCNQ [29]. Unbesetzte Zustände sind durch leere Balken und besetzte Zustände durch ausgefüllte Balken dargestellt. Das Fermi-Niveau ist in Form einer gestrichelten Linie gezeigt.

4.1.6. Das Siliziumsubstrat

Als Substrate wurden in dieser Arbeit Stücke eines 1 mm dicken, beidseitig polierten Siliziumwafers benutzt. Das verwendete Silizium hat einen hohen spezifischen Widerstand von 5000 - 7000 Ωcm, um eine hohe IR Durchlässigkeit zu gewährleisten. Der Kristall ist senkrecht zur $\langle 100 \rangle$ -Richtung geschnitten und besitzt eine natürliche Siliziumoxidschicht. Die Substrate hatten in der Regel eine Größe von 12 x 12 mm.

In Abbildung 4.5 a) ist das relative Transmissionsspektrum des Siliziumsubstrates dargestellt. Die Messung wurde aufgrund der starken Absorptionsbanden mit dem linearen DTGS-Detektor relativ zum leeren Strahlengang, dem sogenannten Leerkanal, direkt im Spektrometer durchgeführt. Für die weitere Auswertung wurde ein Modell der dielektrischen Funktion des verwendeten Siliziums in SCOUT erstellt [89]. Den daraus resultierenden Fit und die ermittelte dielektrische Funktion sind ebenfalls in Abbildung 4.5 dargestellt. Als Ausgangspunkt für das hier ermittelte Modell, wurde ein Modell für Silizium verwendet, dass von S. WETZEL¹⁶ erstellt wurde [90]. Neben einem dielektrischen Hintergrund von $\epsilon_{\infty} = 11,69$ enthält das erstellte Modell 19 Brendel-Oszillatoren.

¹⁶S. Wetzel, Kirchhoff-Institut für Physik, Universität Heidelberg.

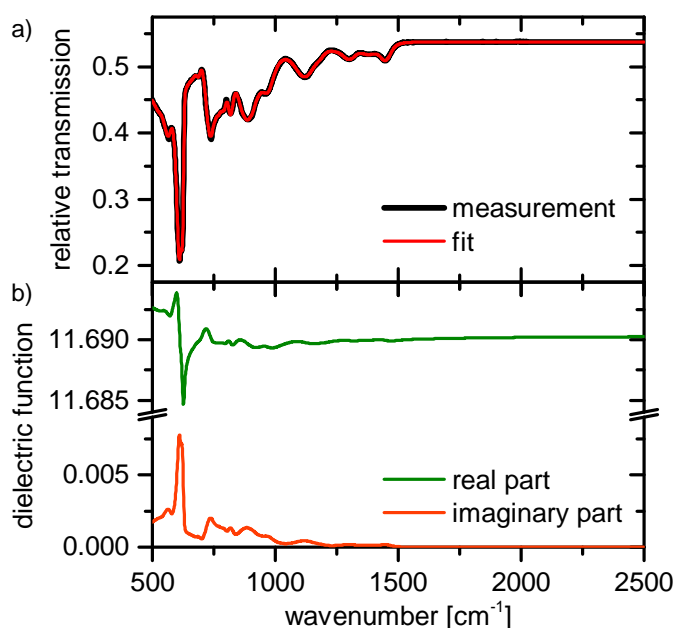


Abbildung 4.5: a) Experimentelles relatives Transmissionsspektrum des Siliziumsubstrates (schwarz) und das in SCOUT angefitte Spektrum (rot). b) Aus dem Fit ermittelte dielektrische Funktion des Siliziums.

4.2. Methoden

In diesem Abschnitt soll auf die Durchführung der Experimente und die anschließende Auswertung eingegangen werden. Dabei wird die Probenpräparation, die Durchführung der IR-Messungen und die Simulation der erhaltenen Transmissionsspektren näher erläutert. Außerdem sollen die von C. KREKELER¹⁷ durchgeführten quantenchemischen Rechnungen kurz beschrieben werden.

4.2.1. Probenpräparation

Die meisten in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden in der oben beschriebenen UHV-Messkammer hergestellt und vermessen. Vor dem Aufdampfen der dünnen Schichten wurden die verwendeten Siliziumsubstrate zunächst 15 Minuten in Aceton und anschließend weitere 15 Minuten in Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt. Danach wurden sie sofort mit Stickstoff abgeblasen, um sicherzugehen, dass keine Lösemittelrückstände zurück bleiben. Die gereinigten Substrate wurden dann auf einem Probenhalter mit einer Haltemaske befestigt und über das Transfersystem in die Messkammer geschleust, wo sie anschließend bedampft und vermessen wurden.

¹⁷Dr. Christian Krekeler, Technische Universität Braunschweig.

4. Materialien und Methoden

Die verwendete Quarzwaage zur Bestimmung der Aufdampfrate wurde für jedes Material und jede neue Tiegelfüllung kalibriert. Dazu wurde zunächst eine Kalibrierschicht aufgedampft und ihre Dicke bestimmt. Daraus wurde ein Kalibrierungsfaktor (*engl. tooling factor*) für die vorher mit der Quarzwaage gemessene Aufdampfrate berechnet. Die Schichtdickenbestimmung erfolgte dabei zum Teil über die Höhenmessung mit einem Profilometer, aber auch mittels UV-VIS-Ellipsometrie. Für CBP wurde die Schichtdicke über einen Vergleich der Intensitäten der Absorptionsbanden im MIR mit Messungen von T. GLASER¹⁸ bestimmt.

Bei der Präparation der Proben wurde jeweils vor und nach dem jeweiligen Aufdampf- und IR-Messvorgang die Aufdampfrate gemessen. Dieses Prozedere ist notwendig, da im verwendeten Aufbau aufgrund des kleinen Aufdampfflecks, der einen Durchmesser von 17 mm besitzt, Probe und Quarzwaage nicht gleichzeitig bedampft werden können. Zur Berechnung der aufgedampften Schichtdicke wurde anschließend, unter der Annahme einer linearen Änderung der Rate, die entsprechende Rate während des Aufdampfvorganges berechnet. Für die Herstellung dotierter Schichten wurden auf diese Weise die Raten für beide Materialien nacheinander bestimmt.

Als relativer Fehler der Schichtdickenmessung mit der Quarzwaage wird im Folgenden ein Wert von 5% angenommen. Dieser setzt sich aus den Fehlern bei der Kalibration der Quarzwaage und weiteren experimentellen Fehlern, wie Schwankung der Aufdampfrate, zusammen. Aus dem Fehler der Schichtdicken ergibt sich daher auch ein Fehler der Dotierkonzentrationen, der durch entsprechende Fehlerfortpflanzung berechnet wird.

4.2.2. Ablauf einer *in-situ* IR-Messung

Eine *in-situ* IR-Messung, also eine Messung von IR-Spektren während des Bedampfens einer Probe im UHV, läuft in mehreren Schritten ab. Zunächst muss ein Substrat auf einem Probenhalter in die UHV-Kammer eingeschleust werden. Nach der Einstellung der gewünschten Aufdampfrate (wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben) wird die Probe in der Mitte der Kammer positioniert und eine Referenzmessung des Siliziumsubstrates durchgeführt. Anschließend werden die Blenden der jeweiligen Tiegel geöffnet und gleichzeitig die Messung gestartet. Während des gesamten Aufdampfvorganges werden kontinuierlich IR-Spektren gemessen, was eine Kontrolle des Aufdampfvorganges ermöglicht. Nach dem Ende des Aufdampfvorganges wird noch ein weiteres IR-Spektrum der Probe gemessen.

¹⁸Dr. Tobias Glaser, Kirchhoff-Institut für Physik, Universität Heidelberg.

Die meisten Messungen im UHV wurden mit dem MCT-Detektor unter Verwendung des KBr Strahlteilers und des Globars durchgeführt. Dabei hatte der Messfleck auf der Probe in der Regel einen Durchmesser von etwa 3 mm. Für jede Messung wurden 200 Scans gemessen und gemittelt. Es wurde immer eine Auflösung von 4 cm^{-1} verwendet. Daraus ergab sich eine Messzeit von 86 Sekunden pro Spektrum.

Zur Durchführung von Messungen mit gekühltem Substrat wird die komplette Probenaufnahme mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Vor dem Kühlvorgang muss aber zunächst eine Referenzmessung des Substrates bei Raumtemperatur durchgeführt werden, da diese später als Referenzspektrum benötigt wird. Der Aufdampfvorgang und die Messung werden dann, wie vorher beschrieben, nach Erreichen der gewünschten Temperatur von etwa 120 K durchgeführt. Eine genauere Beschreibung des Kühlvorgangs findet sich in [64].

4.2.3. Simulationen in Scout

Mithilfe des kommerziellen Softwarepaketes SCOUT wurden in dieser Arbeit Modelle für die dielektrische Funktion der verwendeten Materialien im IR Bereich erstellt [89]. Im Folgenden wird vereinfachend anstelle des Modells der dielektrischen Funktion von der experimentell bestimmten dielektrischen Funktion gesprochen.

SCOUT kann anhand eines definierten Schichtstapels mit Hilfe der Transfer-Matrix-Methode sowohl Transmissions- als auch Reflexionsspektren simulieren. Dabei werden Mehrfachreflexionen an Grenzflächen berücksichtigt und jedes Material durch ein Modell der dielektrischen Funktion beschrieben. Ein solches Modell besteht aus einem Wert für den dielektrischen Hintergrund und mehreren Brendel-Oszillatoren, welche die Schwingungsbanden des entsprechenden Materials beschreiben.

4.2.4. Quantenchemische Rechnungen

In dieser Arbeit werden die experimentell bestimmten dielektrischen Funktionen, von neutralen und geladenen Molekülen, mit den Ergebnissen von quantenchemischen Rechnungen verglichen. Aus diesem Vergleich können, sowohl für die Simulation, als auch für die Auswertung der experimentellen Daten, Schlüsse gezogen werden. Zum Einen kann die Qualität und Richtigkeit der Rechnungen überprüft, zum Anderen aber auch Erkenntnisse über tatsächlich stattfindende Wechselwirkungen in der Probe erzielt werden.

Dazu wurden von C. KREKELER Dichte-Funktional-Theorie (DFT) Rechnungen mit dem Programm TURBOMOLE [91] für die verschiedenen Moleküle

4. Materialien und Methoden

durchgeführt. Dabei wurde das B3LYP Funktional und der def2_SVP Basis-Satz verwendet. Die Rechnungen wurden für die entsprechenden Moleküle in der Gasphase durchgeführt. Die erhaltenen Schwingungsfrequenzen wurden mit einem in [64] bestimmten Skalierungsfaktor $k = 0,972$ multipliziert, um die Vernachlässigung anharmonischer Effekte in der Rechnung auszugleichen.

Anschließend wurde in SCOUT ein Modell für die dielektrische Funktion erstellt, in dem jede berechnete Schwingung durch einen Brendel-Oszillator, mit der berechneten Intensität bei der berechneten Schwingungsfrequenz, beschrieben wurde. Die weiteren Parameter der Brendel-Oszillatoren wurden dabei auf eine Lorentz-Verbreiterung von 4 cm^{-1} und eine Gauß-Verbreiterung von 5 cm^{-1} festgelegt, um vergleichbar breite Absorptionsbanden mit einer Halbwertsbreite von etwa 10 cm^{-1} in Messung und Simulation zu erhalten. Als dielektrischer Hintergrund wurde der gleiche Wert, wie für die experimentell bestimmten dielektrischen Funktionen, verwendet. Mit diesen durch Simulation ermittelten dielektrischen Funktionen, wurden anschließend in SCOUT relative Transmissionsspektren simuliert, die mit experimentellen Spektren verglichen werden können.

5. Ladungstransfer in dotierten organischen Halbleitern

In diesem Kapitel soll der Ladungstransfer in dotierten Schichten organischer Halbleiter, die mittels co-Verdampfen von Matrix- und Dotiermaterialien hergestellt wurden, diskutiert werden. Als Ausgangspunkt der Untersuchung von gemischten bzw. dotierten organischen Schichten dienen die Spektren der Einzelmaterialien. Durch Vergleich dieser Spektren mit denen der gemischten Schichten können Rückschlüsse auf die Wechselwirkungen in den gemischten Schichten gezogen werden.

Zunächst wird die n-Dotierung von CBP mit Cs_2CO_3 untersucht. Aus dem Spektrum einer dotierten CBP-Schicht wird das Spektrum der negativ geladenen CBP-Anionen extrahiert und ein Modell für die dielektrische Funktion des CBP-Anions erstellt. Danach werden die experimentell ermittelten Schwingungsspektren von neutralem CBP und CBP-Anionen mit Ergebnissen von quantenchemischen Rechnungen verglichen. Außerdem wird für dieses Materialsystem die Auswirkung von Umgebungsluft auf den Dotiermechanismus untersucht.

Im nächsten Abschnitt wird auf das p-Dotieren von α -NPD mit $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ eingegangen. Auch für dieses Materialsystem wird aus dem Spektrum einer dotierten Schicht das Spektrum der entstehenden α -NPD-Kationen extrahiert und ein Modell für die dielektrische Funktion erstellt. Dieses Modell wird mit den Ergebnissen der Dotierung von α -NPD mit anderen Dotanten und mit quantenchemischen Rechnungen verglichen, woraus Rückschlüsse auf die Art und die Stärke des Ladungstransfers gezogen werden. Außerdem werden die Ergebnisse der IR-Messungen mit Ergebnissen von PES-Messungen, die an den gleichen Proben von L. KUSKE¹ durchgeführt wurden, verglichen. Zum Schluss dieses Abschnitts wird auf den Einfluss der Substrattemperatur auf die Hafteigenschaften des Dotiermoleküls $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ eingegangen.

¹Lena Kuske, Technische Universität Darmstadt und Technische Universität Berlin.

5.1. Dotieren von CBP mit Cs_2CO_3

Wie bereits in Abschnitt 4.1.1 ausgeführt, kann Cs_2CO_3 als n-Dotant für organische Materialien genutzt werden. Dazu werden das jeweilige Matrixmaterial, in diesem Fall CBP, und Cs_2CO_3 im jeweils gewünschten Verhältnis co-verdampft. In diesem Abschnitt soll zunächst auf das IR-Spektrum von reinem CBP auf Silizium als Ausgangspunkt für die Untersuchung eingegangen werden. Anschließend wird der Vorgang des thermischen Verdampfens von Cs_2CO_3 erläutert und die spektralen Änderungen in dotierten CBP-Schichten diskutiert. Zum Schluss wird ein Modell für die dielektrische Funktion des negativ geladenen CBP-Anions vorgestellt und mit dem Ergebnis von quantenchemischen Rechnungen verglichen.

5.1.1. Das IR-Spektrum von CBP

Dünne Schichten von CBP auf Silizium wurden bereits von T. GLASER in [64] untersucht. An dieser Stelle soll kurz auf die gute Übereinstimmung von experimentellem und theoretischem Spektrum eingegangen werden.

In Abbildung 5.1 a) ist ein experimentelles relatives Transmissionsspektrum von 64 nm CBP auf Silizium im Bereich von 650 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1} dargestellt. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellem und quantenchemisch berechnetem Spektrum sowohl bezüglich der Lage als auch der relativen Intensitäten der Absorptionsbanden. Entsprechende Zuordnungen der Absorptionsbanden sind durch gestrichelte Linien in Abbildung 5.1 dargestellt. Diese Zuordnung der Absorptionsbanden erlaubt nun die Identifizierung der entsprechenden molekularen Schwingungen, wie sie in [64] und [83] bereits durchgeführt wurde.

Um die Spektren der dotierten Schichten auswerten zu können, wird die dielektrische Funktion von CBP benötigt. Da das Erstellen eines Modells einer dielektrischen Funktion in SCOUT immer nach dem selben Prinzip abläuft, soll an dieser Stelle für CBP nun einmal exemplarisch darauf eingegangen werden.

In Abbildung 5.1 c) ist der benutzte Schichtstapel für die Simulation in SCOUT gezeigt. Er besteht aus zwei Vakuum-Halbräumen, die das Siliziumsubstrat und die darauf aufgedampfte CBP-Schicht umgeben. Für das Silizium wurde die in Abschnitt 4.1.6 beschriebene dielektrische Funktion benutzt.

Anhand eines experimentellen Spektrums von CBP auf Silizium kann ein Modell für die dielektrische Funktion von CBP, ähnlich wie für Silizium in Abschnitt 4.1.6 beschrieben, erstellt werden. Zunächst wird im Modell der dielektrischen Funktion von CBP der Wert des dielektrischen Hintergrundes auf $\epsilon_\infty = 2,9$ festgelegt und für die CBP-Schichtdicke der mit der Quarz-

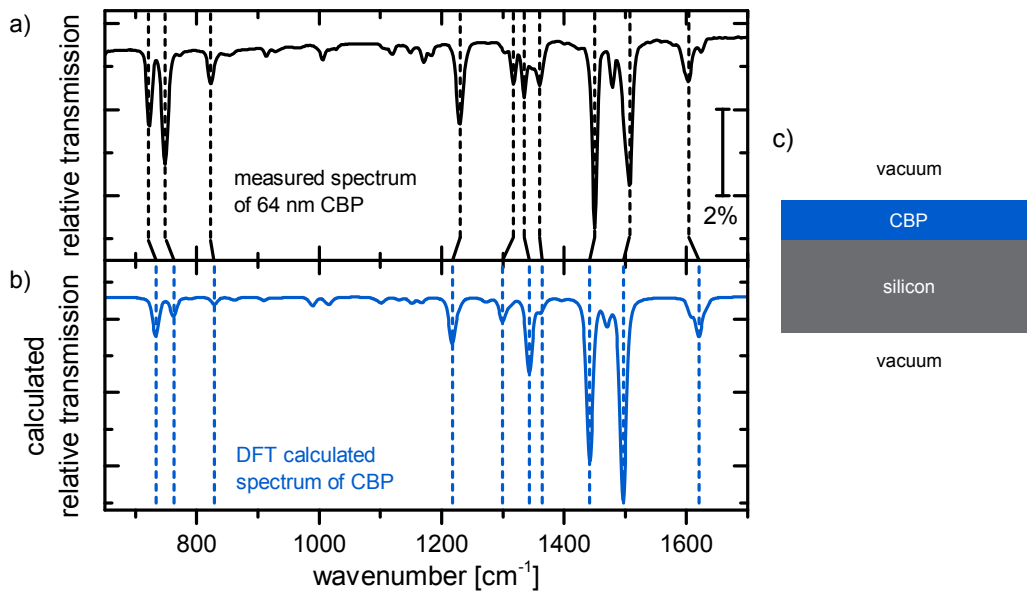


Abbildung 5.1: a) Experimentelles relatives Transmissionsspektrum von 64 nm CBP auf Silizium. b) Quantenchemisch berechnetes Spektrum von CBP auf Silizium. Die gestrichelten Linien geben die Zuordnung der gemessenen Absorptionsbanden zu den berechneten Schwingungsmoden, wie in [64], bestimmt an. c) In SCOUT zum Anfitzen des IR-Spektrums von CBP auf Silizium verwendeter Schichtstapel.

waage bestimmte Wert eingestellt. Danach wird die Basislinie des in SCOUT simulierten Spektrums so angepasst, dass es die Basislinie des gemessenen Spektrums an den Stellen, an denen keine Absorptionsbanden auftreten, richtig beschreibt. Nun werden nach und nach Brendel-Oszillatoren zur dielektrischen Funktion hinzugefügt und deren Oszillatorstärken, Resonanzfrequenzen und Gauß-Verbreiterungen so angepasst, dass das komplette Spektrum gut beschrieben wird. Die Lorentz-Verbreiterung wird bei allen Brendel-Oszillatoren auf 4 cm^{-1} festgelegt. Beim Fitprozess ist darauf zu achten, dass so wenige Oszillatoren wie möglich verwendet werden, um das experimentelle Spektrum zu beschreiben.

Das so erhaltene Modell enthält den experimentell bestimmten dielektrischen Hintergrund und insgesamt 47 Brendel-Oszillatoren im Bereich von 700 cm^{-1} bis 3100 cm^{-1} . Es wurde von T. GLASER in [64] erstellt und für diese Arbeit weiter verwendet. Anhang A.2 zeigt in Abbildung A.2 ein experimentelles relatives Transmissionsspektrum von 64 nm CBP auf Silizium und den dazugehörigen Fit. Außerdem sind der Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion von CBP gezeigt. Da bei der Erstellung des Modells eine mit der Quarzwaage

5. Ladungstransfer in dotierten organischen Halbleitern

ermittelte Schichtdicke angenommen wurde, haben auch die Oszillatorstärken der dielektrischen Funktion eine Ungenauigkeit von 5% [64]. Die Ungenauigkeit bezieht sich dabei auf alle Oszillatorstärken in gleicher Weise, sodass alle um den gleichen Faktor zu stark oder zu schwach sind. Aus diesem Grund wird für jede Schichtdicke oder jeden Gewichtungsfaktor, die anhand eines Fits mit dieser dielektrischen Funktion bestimmt werden, ebenfalls ein Fehler von 5% angenommen.

5.1.2. Thermisches Verdampfen von Cs_2CO_3

Der exakte Dotiermechanismus von Cs_2CO_3 wird, wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, in der Literatur kontrovers diskutiert. Es werden verschiedene Zersetzungsmechanismen beim Verdampfen des Caesiumsalzes in metallisches Caesium [73] mit



bzw. verschiedene Caesiumoxide [71] gemäß



vorgeschlagen.

Um diese unklare Sachlage zu untersuchen, wurde in dieser Arbeit Cs_2CO_3 thermisch verdampft und versucht eine dünne Schicht auf ein Siliziumsubstrat aufzubringen. Dies gelang trotz mehrerer Versuche nicht, sodass kein Vergleich der Transmissionsspektren mit Literaturspektren von Cs_2CO_3 bzw. Cs_2O durchgeführt werden konnte. Der Grund hierfür ist möglicherweise, dass Cs_2CO_3 nur sehr schlecht auf der Siliziumoxidoberfläche haftet und sich somit kein Film ausbilden konnte.

Während des Erhitzens von Cs_2CO_3 wurde allerdings ein deutlicher Anstieg des Drucks in der UHV-Kammer von $3 \cdot 10^{-9}$ mbar auf $2 \cdot 10^{-6}$ mbar registriert und daher das Restgas in der Kammer mit einem Massenspektrometer auf seine Zusammensetzung hin untersucht. In Abbildung 5.2 sind die erhaltenen Massenspektren vor und während des Verdampfens von Cs_2CO_3 gezeigt. In der Abbildung wurde eine logarithmische Skala gewählt, um beide Spektren sinnvoll darstellen zu können.

Vor dem Verdampfen ist die Bande bei einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von 18, die Wasser² zuzuordnen ist, mit Abstand am stärksten. Weitere

² H_2O^+ ; $m_{\text{H}} = 1$ u und $m_{\text{O}} = 16$ u

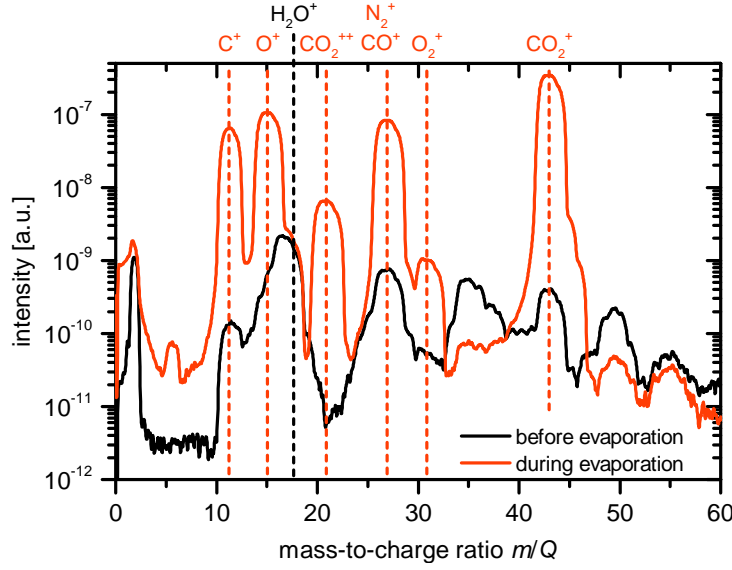


Abbildung 5.2: Massenspektrum des Restgases in der UHV-Kammer vor (schwarz) und während dem Verdampfen von Cs_2CO_3 (rot). Die stärksten Banden der Massenspektren sind mit gestrichelten Linien markiert und die dazugehörigen Molekül- bzw. Atomsorten angegeben.

Banden sind für Masse-zu-Ladung-Verhältnisse von 28^3 und 44^4 zu finden. Wird Cs_2CO_3 thermisch verdampft, dominieren andere Banden das Massenspektrum. Vor allem die Bande bei 44, die CO_2^+ zuzuordnen ist, nimmt stark zu und stellt die stärkste Bande im Spektrum dar. Dies spricht für eine Zersetzung des Caesiumcarbonats in Caesiumoxid bei gleichzeitigem Freisetzen von CO_2 , wie von HUANG ET AL. in [71] beschrieben. Das Auftreten der Banden von O_2^+ , CO^+ , CO^{++} , O^+ und C^+ im Spektrum lässt sich auf eine Aufspaltung des freigesetzten CO_2 direkt im Massenspektrometer zurückführen. Die in Abbildung 5.2 gezeigte Verteilung entspricht der Bruchstückionenverteilung von CO_2 [92]. Da nur sehr geringe Mengen von O_2^+ detektiert wurden, ist eine Aufspaltung von Cs_2CO_3 in metallisches Caesium unter Freisetzung von CO_2 und O_2 eher unwahrscheinlich. In diesem Fall hätten etwa 33 mol% des Restgases aus O_2 bestehen müssen.

Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit anderen Arbeiten wird in dieser Arbeit die Dotierkonzentration in mol% Cs_2CO_3 und nicht in mol% Cs_2O in CBP angegeben. Da es nicht möglich war eine reine Cs_2CO_3 -Schicht als Kalibrierungsprobe für die Quarzwaage aufzudampfen, wurde ein typischer

³ N_2^+ oder CO^+ ; $m_{\text{N}} = 14 \text{ u}$, $m_{\text{C}} = 12 \text{ u}$, $m_{\text{O}} = 16 \text{ u}$

⁴ CO_2^+ ; $m_{\text{C}} = 12 \text{ u}$, $m_{\text{O}} = 16 \text{ u}$

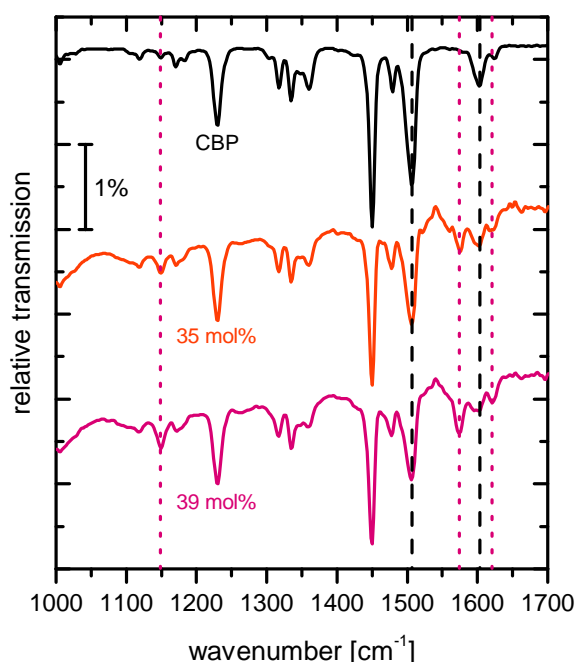


Abbildung 5.3: Experimentelle relative Transmissionsspektren von CBP und CBP:Cs₂CO₃ mit zwei verschiedenen Dotierkonzentrationen. Alle drei Schichten enthalten 30 nm CBP. Banden, deren Intensität mit der Dotierkonzentration zunehmen, sind mit gepunkteten und Banden, deren Intensität abnehmen, mit gestrichelten Linien markiert. Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben.

Tooling-Faktor von 1,5 geschätzt (siehe Abschnitt 4.2.1).

5.1.3. Das IR-Spektrum dotierter CBP:Cs₂CO₃-Schichten

In Abbildung 5.3 sind relative Transmissionsspektren von reinem CBP und CBP:Cs₂CO₃ mit zwei verschiedenen Dotierkonzentrationen im Bereich zwischen 1000 cm⁻¹ und 1700 cm⁻¹ gezeigt. In allen drei Schichten waren 30 nm CBP enthalten, sodass die Intensitäten der Absorptionsbanden direkt vergleichbar sind. In den Spektren der dotierten Schichten treten im Vergleich zur reinen CBP-Schicht neue Absorptionsbanden auf. Diese Banden sind in Abbildung 5.3 mit gepunkteten Linien markiert und nehmen mit größerer Dotierkonzentration zu. Die auffälligsten neuen Absorptionsbanden in den Spektren der dotierten Schichten sind bei 1149 cm⁻¹ und 1574 cm⁻¹ zu finden. Sie sind deutlich von den Absorptionsbanden im Spektrum der reinen CBP-Schicht zu unterscheiden. Zusätzlich ist die Abnahme der Absorptionsbanden bei 1506 cm⁻¹ und 1603 cm⁻¹, die neutralem CBP zugeordnet werden können, zu beobachten.

Die neu auftretenden Absorptionsbanden lassen sich auf einen dotierbedingten Ladungstransfer zwischen CBP und Cs₂CO₃ zurückführen. Die zusätzliche negative Ladung führt zu einer Änderung der Bindungsstärken und Bindungs-

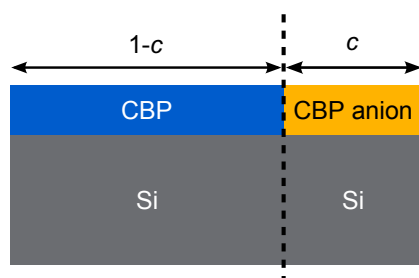


Abbildung 5.4: Darstellung der in SCOUT verwendeten Schichtstapel und Gewichtungsfaktoren zur Bestimmung der dielektrischen Funktion des CBP-Anions.

längen des CBP-Anions im Vergleich zum neutralen Molekül und somit zu einem veränderten IR-Spektrum. Gleichzeitig nimmt durch die konstant gehaltene Gesamtanzahl der CBP-Moleküle die Anzahl der neutralen CBP-Moleküle in den dotierten Schichten mit der Dotierkonzentration ab. Daher werden die Absorptionsbanden von neutralem CBP in den Spektren der dotierten Schichten mit steigender Dotierkonzentration schwächer. Um die dotierbedingten spektralen Änderungen im Bereich der Schwingungsmoden genauer untersuchen und mit quantenchemischen Rechnungen für das CBP-Anion vergleichen zu können, soll im Folgenden Abschnitt der Beitrag der neutralen CBP-Moleküle im Spektrum der dotierten Schichten identifiziert und somit der Beitrag der CBP-Anionen extrahiert werden.

5.1.4. Die dielektrische Funktion des CBP-Anions

Zur Bestimmung der dielektrischen Funktion des CBP-Anions wurde das Spektrum der mit 39 mol% dotierten $\text{CBP}:\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -Schicht verwendet. In SCOUT wurde mit Hilfe des sogenannten Layer-Mix-Verfahrens, bei dem ein Spektrum als Summe von Einzelspektren verschiedener Schichtstapel berechnet wird, das Spektrum einer Mischung von neutralen CBP-Molekülen und CBP-Anionen simuliert. Die verwendeten Schichtstapel werden dabei jeweils mit einem eigenen Faktor bei der Berechnung des Spektrums gewichtet, wobei die Summe der Gewichtungsfaktoren immer eins beträgt. In Abbildung 5.4 ist das verwendete Prinzip für zwei Schichtstapel dargestellt.

Der eine Schichtstapel setzt sich aus einer Schicht CBP auf einem Siliziumsubstrat zusammen. Die optischen Eigenschaften der beiden Materialien wurden dabei mit der bereits beschriebenen dielektrischen Funktion von CBP von T. GLASER und der in Abschnitt 4.1.6 gezeigten dielektrischen Funktion für Silizium beschrieben. Der zweite Schichtstapel besteht aus einer CBP-Anion-Schicht auf einem Siliziumsubstrat. Die Schichtdicken der CBP- und der CBP-Anion-Schicht wurden auf den mit der Quarzwaage ermittelten Wert von 37,4 nm festgesetzt. Im Modell für die dielektrische Funktion des CBP-Anions

5. Ladungstransfer in dotierten organischen Halbleitern

wurde der gleiche dielektrischer Hintergrund wie für CBP $\epsilon_{\infty} = 2,9$ verwendet.

Im anschließend stattfindenden Fitvorgang müssen zunächst die Gewichtungsfaktoren für beide Schichtstapel bestimmt werden. Die Intensität der Absorptionsbande von neutralem CBP bei 1506 cm^{-1} nimmt mit zunehmender Dotierkonzentration ab, sodass davon auszugehen ist, dass das CBP-Anion an dieser Stelle keine oder nur schwache Absorptionsbanden aufweist. Aus diesem Grund wird der Gewichtungsfaktor des CBP-Stapels $1 - c$ so gewählt, dass die Bande bei 1506 cm^{-1} vollständig durch den Beitrag des CBP-Stapels beschrieben wird (siehe Abbildung 5.5 b)). Durch diese Wahl des Gewichtungsfaktors wird der Beitrag von neutralem CBP zum Spektrum maximiert und damit der Beitrag des CBP-Anions minimiert. Es ergibt sich ein Gewichtungsfaktor von $1 - c = 0,68$ für neutrales CBP und entsprechend $c = 0,32$ für die CBP-Anionen.

Um die Fehler der Gewichtungsfaktoren zu bestimmen, müssen insgesamt drei Fehlerquellen betrachtet werden:

- Die Ungenauigkeit der angenommenen Schichtdicke von CBP aus der Bestimmung mit der Quarzwaage mit einem relativen Fehler von 5%.
- Die Ungenauigkeit der Oszillatorstärken in der dielektrischen Funktion von CBP mit einem relativen Fehler von 5%.
- Der Fehler bei der Bestimmung von $1 - c$ durch subjektive Anpassung des simulierten Spektrums an das experimentelle Spektrum. Dabei ergibt sich ein absoluter Fehler für $1 - c$ von 0,01.

In Anhang A.3 ist die Berechnung des Gesamtfehlers für den Gewichtungsfaktor $1 - c$ dargestellt.

Es ergibt sich $1 - c = 0,68 \pm 0,05$ und $c = 0,32 \pm 0,05$. Das bedeutet, dass $(68 \pm 5)\%$ der aufgedampften CBP-Moleküle nicht mit dem co-verdampften Cs_2CO_3 wechselwirken und weiterhin neutral sind. Entsprechend sind in dieser dotierten Schicht $(32 \pm 5)\%$ der CBP-Moleküle negativ geladen. Damit ist der Beitrag der neutralen CBP-Moleküle zum Spektrum der dotierten Schicht identifiziert. Alle zusätzlich auftretenden Absorptionsbanden des experimentellen Spektrums gegenüber der Simulation können nun dem CBP-Anion zugeordnet werden. Durch Einfügen und Anpassen von Brendel-Oszillatoren in das Modell für das CBP-Anion erhält man die dielektrische Funktion des CBP-Anions. Die Dämpfung aller eingefügten Oszillatoren wurde auf 4 cm^{-1} festgelegt und die Resonanzfrequenz, die Oszillatorstärke und die Gaußbreite als Fitparameter verwendet. Es wurde der Frequenzbereich zwischen 1050 und 1650 cm^{-1} angefitet. Insgesamt wurden 27 Brendel-Oszillatoren für die dielektrische

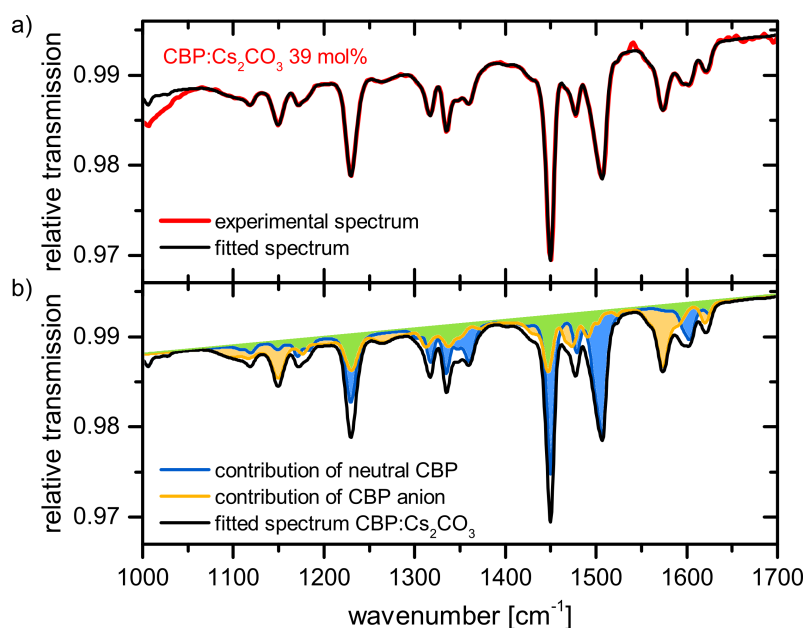


Abbildung 5.5: a) Experimentelles relatives Transmissionsspektrum von CBP:Cs₂CO₃ 39 mol% (rot) und das daran angefitte Spektrum (schwarz). b) Beitrag der neutralen CBP-Moleküle (blau) und der CBP-Anionen (gelb) zum angefiteten Spektrum (schwarz).

Funktion des CBP-Anions benötigt, um eine gute Übereinstimmung zwischen simuliertem und gemessenem Spektrum zu erhalten.

In Abbildung 5.5 a) ist das experimentelle relative Transmissionsspektrum von 37,4 nm CBP dotiert mit 39 mol% Cs₂CO₃ und der ermittelte Fit gezeigt. In Abbildung 5.5 b) ist erneut der ermittelte Fit und zusätzlich die Beiträge der einzelnen Schichtstapel zum angefiteten Spektrum gezeigt. Es wird deutlich, dass sich die beiden Beiträge sowohl in der Position der Absorptionsbanden als auch in den relativen Intensitäten stark von einander unterscheiden. Der relative Fehler der Oszillatorstärken in der dielektrischen Funktion des CBP-Anions, der später zur Fehlerabschätzung verwendet wird, ergibt sich aus dem relativem Fehler des Gewichtungsfaktors von $\frac{\Delta c}{c} = \frac{0,05}{0,32} = 15\%$.

In Abbildung 5.6 sind das mittels der experimentellen dielektrischen Funktion simulierte und das quantenchemisch berechnete Transmissionsspektrum von CBP-Anionen auf Silizium gezeigt. Die beiden Spektren weichen stärker als im vorher gezeigten Fall des neutralen CBP-Moleküls von einander ab. Im gemessenen Spektrum treten zum Beispiel mehr Absorptionsbanden auf als im berechneten Spektrum. Das Auftreten dieser weiteren Absorptionsbanden

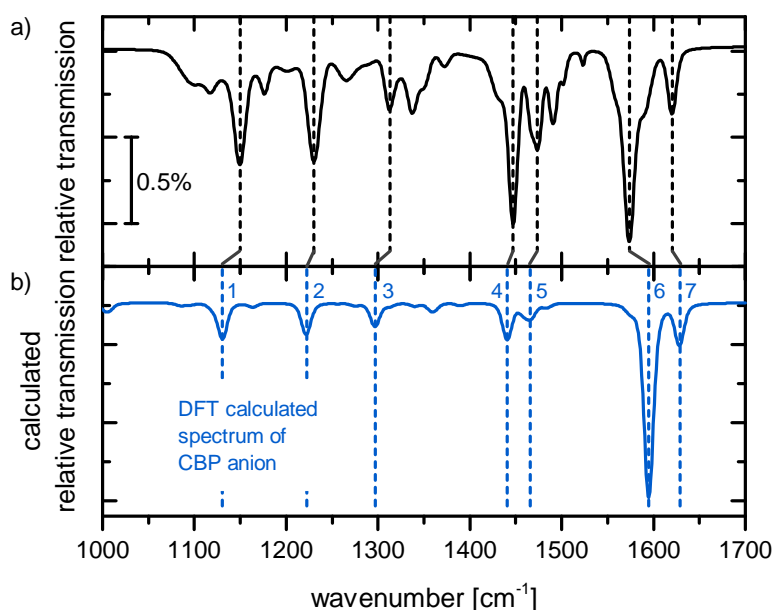


Abbildung 5.6: a) Experimentell bestimmtes relatives Transmissionsspektrum einer 20 nm dicken CBP-Anion-Schicht auf Silizium. b) Quantenchemisch berechnetes relatives Transmissionsspektrum von CBP-Anionen auf Silizium. Die experimentell erhaltenen Absorptionsbanden sind mit gestrichelten Linien den quantenchemisch berechneten Vibrationsmoden zugeordnet (siehe Tabelle 5.1).

ist möglicherweise auf die Beimischung des Dotanten zurückführen. Obwohl neutrales Caesiumoxid, was sehr wahrscheinlich der beigemischte Dotierstoff ist, in diesem Frequenzbereich keine Absorptionen aufweist [93], ist nicht auszuschließen, dass das durch den Ladungstransfer gebildete Caesiumoxidkation in diesem Bereich Schwingungsbanden zeigt.

Außerdem weicht auch die relative Intensität der stärksten berechneten Absorptionsbande bei 1595 cm^{-1} von den im experimentellen Spektrum beobachteten Intensitätsverhältnissen ab. In der Rechnung tragen zur Absorptionsbande bei 1595 cm^{-1} drei berechnete Schwingungsmoden bei 1575 cm^{-1} , 1595 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} bei. Aufgrund der gewählten Verbreiterung der Oszillatoren und der geringen Abstände der Anregungsfrequenzen, lassen sich die drei Absorptionsbanden im berechneten Spektrum jedoch nicht unterscheiden. Die berechnete Absorptionsbande bei 1595 cm^{-1} ist der experimentellen Bande bei 1574 cm^{-1} zuzuordnen. Die experimentelle Absorptionsbande weist jeweils eine Schulter zu höherer und zu niedrigerer Energie auf, die in der dielektrischen Funktion durch Oszillatoren mit Resonanzfrequenzen von 1559 cm^{-1} und 1592 cm^{-1} beschrieben werden. Im experimentellen Spektrum liegen die drei Anregungen

Mode number in Figure 5.6	Measured wavenumber [cm^{-1}]	DFT calc. wavenumber [cm^{-1}]	Assigned vibrations
1	1149	1130	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip,b}}$
2	1230	1222	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$
3	1313	1297	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}, \nu(\text{C-N})$
4	1448	1441	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}, \nu(\text{C-N}), \nu(\text{C-C})$
5	1474	1465	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip,c}}, \delta(\text{C-C})_{\text{ip,c}}$
6	1574	1595	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip,b}}, \nu(\text{C-C})_{\text{b}}, \nu(\text{C-N})$
7	1620	1628	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip,b}}, \delta(\text{C-C})_{\text{ip,b}}$

Tabelle 5.1: Zuordnung der stärksten experimentellen und berechneten Absorptionsbanden des CBP-Anions. Die Nummerierung der Moden entspricht der in Abbildung 5.6. Zusätzlich sind noch die zugehörigen dominanten atomaren Verschiebungen angegeben. Dabei steht δ für Deformations- und ν für Streckschwingungsmoden. Die Indizes „c” und „b” bezeichnen Moden, die hauptsächlich auf dem Carbazol bzw. dem Biphenyl lokalisiert sind. Außerdem beschreibt der Index „ip” Moden, die in der Molekülebene bzw. in der Ebene des Aromaten (*engl. in plane*) schwingen.

also etwas weiter voneinander entfernt, sodass sie im Spektrum unterscheidbar sind.

Trotz der beobachteten Abweichungen stimmt die generelle Form des Spektrums und die Lage der Banden so gut überein, dass die experimentell erhaltenen Absorptionsbanden sich den berechneten Schwingungsmoden zuordnen lassen. In Tabelle 5.1 sind die Positionen der stärksten experimentellen Absorptionsbanden zusammen mit den zugeordneten berechneten Schwingungsfrequenzen und den jeweils bei der Schwingung dominanten atomaren Verschiebungen aufgelistet. Die dominanten atomaren Verschiebungen wurden mit der Visualisierungssoftware JMOL aus den quantenchemischen Rechnungen bestimmt.

Es muss beachtet werden, dass in Schwingungsmoden eine Vielzahl unterschiedlicher Verschiebungen auftreten, die über das gesamte Molekül verteilt sein können. In Abbildung 5.7 findet sich als Beispiel die Visualisierung der atomaren Verschiebung für Schwingungsmode 1 des CBP-Anions. Es handelt sich hierbei um eine C-H Deformationsschwingung, die hauptsächlich auf der mittleren Biphenyl-Gruppe lokalisiert ist. Im experimentellen Spektrum ist sie bei 1149 cm^{-1} und im berechneten Spektrum bei 1130 cm^{-1} zu finden. Von den in Tabelle 5.1 zugeordneten Anregungsenergien weisen vier eine Abweichung von unter 10 cm^{-1} und nur die Banden bei 1149 cm^{-1} , 1313 cm^{-1} und 1574 cm^{-1}

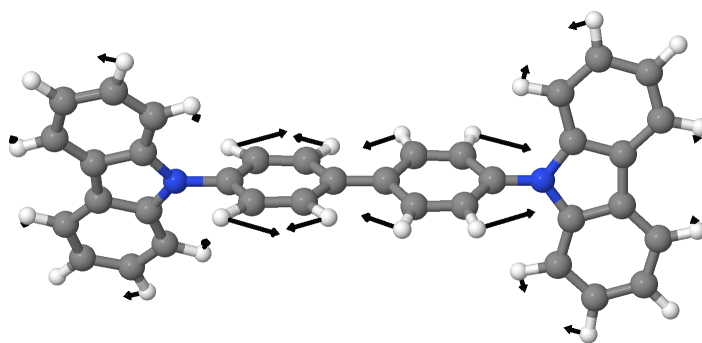


Abbildung 5.7: Visualisierung der experimentellen Schwingungsmode 1 des CBP-Anions aus Abbildung 5.6 bzw. Tabelle 5.1. Die atomaren Verschiebungsvektoren sind in schwarz dargestellt. Es handelt sich um eine C-H Deformationsschwingung, die hauptsächlich auf der mittleren Biphenyl-Gruppe lokalisiert ist.

eine größere Abweichung von 16 cm^{-1} bis 21 cm^{-1} auf.

In einer vergleichbaren Untersuchung der p-Dotierung von CBP mit MoO_3 konnte ein Modell für die dielektrische Funktion des in der dotierten Schicht geformten CBP-Kations ermittelt werden [64]. Auch für das CBP-Kation war es möglich eine Zuordnung der experimentell bestimmten Absorptionsbanden und der quantenchemisch berechneten Anregungsenergien durchzuführen. Es zeigten sich Abweichungen der Bandenpositionen von bis zu 47 cm^{-1} . Außerdem wurde im Mittel eine Halbwertsbreite von 30 cm^{-1} für die experimentell bestimmten Absorptionsbanden des CBP-Kations beobachtet. Für die Absorptionsbanden in Spektren des neutralen CBP-Moleküls betragen die Halbwertsbreiten dagegen nur etwa 10 cm^{-1} . Die Verbreiterung für das CBP-Kation wurde mit einer inhomogenen Linienverbreiterung aufgrund unterschiedlicher Dotant-Matrix-Wechselwirkungen an der ungeordneten Grenzfläche zwischen CBP und den ausgebildeten Molybdänoxid-Filamenten zurückgeführt [94]. Für das hier ermittelte Spektrum des CBP-Anions sind dagegen Halbwertsbreiten um 15 cm^{-1} zu beobachten, was für eine homogene Verteilung der Dotiermoleküle in der CBP-Matrix spricht.

Mit der ermittelten dielektrischen Funktion des CBP-Anions ist es möglich das zweite in Abbildung 5.3 gezeigte Spektrum der mit 35 mol% dotierten $\text{CBP}:\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -Schicht im Bereich von 1050 cm^{-1} bis 1650 cm^{-1} anzufitten. Als Fitparameter dienten die Schichtdicke der beiden CBP-Schichten und der Gewichtungsfaktor c , der den jeweiligen Anteil der beiden Schichtstapel zum Spektrum beschreibt. In Abbildung 5.8 ist das experimentelle und das angefitte Spektrum zusammen mit den erhaltenen Werte für die Fitparameter gezeigt. Für die untersuchte Schicht ergibt sich eine Schichtdicke von $(31 \pm 2)\text{ nm}$ und

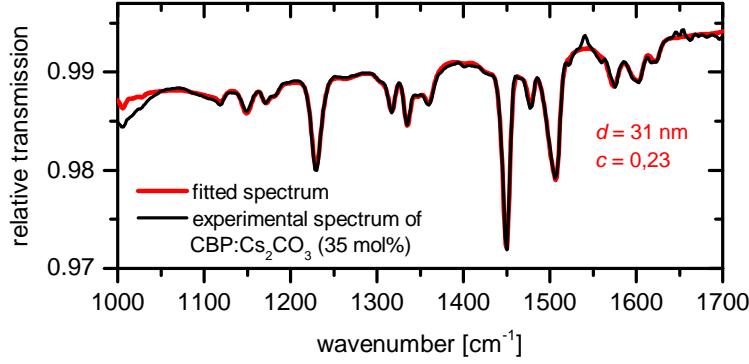


Abbildung 5.8: Experimentelles relatives Transmissionsspektrum einer mit 35 mol% dotierten CBP:Cs₂CO₃-Schicht (schwarz) und das daran angefitte Spektrum (rot). Aus dem Fit wurde eine Schichtdicke von 31 nm und ein Gewichtungsfaktor für den Anion-Anteil von $c = 0,23$ ermittelt.

ein CBP-Anion Anteil von $(23 \pm 3,5)\%$. Die gute Übereinstimmung beider Spektren zeigt, dass das zuvor ermittelte Modell für das CBP-Anion auch die auftretenden Wechselwirkungen in dieser Schicht richtig beschreibt. Die angefitte Schichtdicke von 31 nm weicht allerdings stark von dem mittels der Quarzwaage erhaltenen Wert von 41 nm ab. Diese Abweichung ist auf eine von $9,2 \text{ \AA/min}$ auf $5,8 \text{ \AA/min}$ stark gesunkene Aufdampftrate, während des Aufdampfvorganges, zurückzuführen. Daher ist auch der Wert der Dotierkonzentration, der mittels der Quarzwaage bestimmt wurde, in diesem Fall wohl sehr ungenau.

5.1.5. Die Dotiereffizienz von Cs_2CO_3 in CBP

Die gute Übereinstimmung des experimentellen Spektrums des CBP-Anions mit dem Ergebnis der quantenchemischen Rechnung lässt darauf schließen, dass die CBP-Moleküle, die mit den eingebrachten Dotanten wechselwirken, jeweils ein ganzes Elektron aufnehmen.

Die Dotiereffizienz η_{dot} von thermisch verdampften Cs_2CO_3 in CBP lässt sich aus den hier bestimmten Parametern für die mit $(39 \pm 3) \text{ mol}\%$ dotierten Schicht zu

$$\eta_{\text{dot}} = \left(\frac{\#_{\text{CBP}^-}}{\#_{\text{CBP gesamt}}} \right) \cdot \left(\frac{\#_{\text{Cs}_2\text{CO}_3}}{\#_{\text{CBP gesamt}}} \right)^{-1} = \frac{(32 \pm 5)\%}{(64 \pm 1)\%} = (50 \pm 8)\%$$

bestimmen. Für die mit $(35 \pm 3) \text{ mol}\%$ dotierte Schicht ergibt sich ein Wert

5. Ladungstransfer in dotierten organischen Halbleitern

von $\eta_{\text{dot}} = (43 \pm 7)\%$.

Im Vergleich zu den von T.GLASER und M.KÜHN ermittelten Dotiereffizienzen von Mo_3O_9 in CBP von 11% [64] bzw. 14% [66] zeigt Cs_2CO_3 also einen deutlich höheren Wert. Der niedrige Wert für Mo_3O_9 lässt sich auf die Ausbildung von Molybdänoxid-Filamenten und einer dadurch deutlich verringerten Grenzfläche zwischen Dotant und Matrix, wie sie von D.DONHAUSER ET AL. ermittelt wurde, zurückführen [94]. Ebenso wie die schmale Halbwertsbreite der Absorptionsbanden des CBP-Anions, weist auch die hohe Dotiereffizienz auf eine homogene Verteilung der Dotiermoleküle in der organischen Matrix hin.

Neben den schmalen Absorptionsbanden im MIR-Bereich, die eindeutig Schwingungsmoden zuzuordnen sind, findet sich im Spektrum von $\text{CBP}:\text{Cs}_2\text{CO}_3$ bis 7000 cm^{-1} keine weitere Anregung, die Übergängen zwischen sich neugebildeten Molekülorbitalen zuzuschreiben wären. Sowohl die gute Übereinstimmung des ermittelten Spektrums der geladenen CBP-Moleküle mit dem quantenchemisch berechneten Spektrum für ein einfach geladenes CBP-Molekül als auch das Ausbleiben neuer niederenergetischer Anregungen spricht hier für eine Beschreibung des Ladungstransfers mit dem in Abschnitt 2.2.2 dargestellten ICT-Modell.

5.1.6. Die Auswirkung von Umgebungsluft auf den Ladungstransfer

Die bisher gezeigten Spektren wurden alle während oder kurz nach dem Aufdampfen der organischen Schichten direkt in der UHV-Kammer gemessen. Um die Auswirkungen von Umgebungsluft auf den Ladungstransfer, und damit die Stabilität des gewünschten Dotiereffekts in der organischen Schicht, zu untersuchen, wurden die beiden Proben aus der UHV-Kammer ausgeschleust und anschließend nochmals im Probenraum des Spektrometers vermessen. Dabei wurden sie kurze Zeit der Umgebungsluft ausgesetzt.

In Abbildung 5.9 sind die Messungen im Vakuum (*in vacuo*) und außerhalb des Vakuums (*ex vacuo*) gegenübergestellt. Es zeigt sich deutlich, dass die mit gepunkteten Linien markierten Absorptionsbanden des CBP-Anions in den *ex-vacuo* Spektren deutlich abgeschwächt oder nicht mehr zu beobachten sind. Das bedeutet, dass in den Schichten, die der Umgebungsluft ausgesetzt waren, deutlich weniger CBP-Anionen vorhanden sind. Zusätzlich nehmen die mit gestrichelten Linien markierten Banden von neutralem CBP an Intensität zu, was einer Zunahme der Anzahl an neutralen CBP-Molekülen entspricht.

Fittet man die erhaltenen *ex vacuo* Spektren an, erhält man für beide

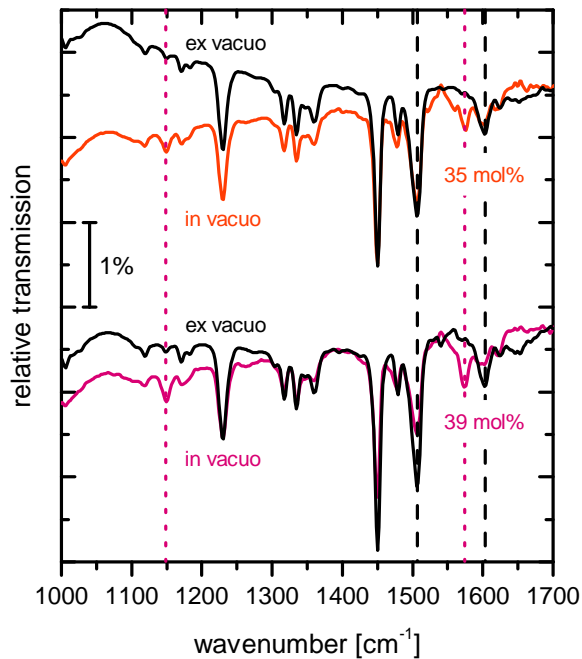


Abbildung 5.9: Relative Transmissionsspektren der $\text{CBP}:\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -Schichten gemessen in der UHV-Kammer (farbig) und im Probenraum des Spektrometers (schwarz). Die vertikalen Linien markieren Absorptionsbanden von neutralem CBP (gestrichelt) und von CBP-Anionen (gepunktet). Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben.

Spektren einen CBP-Anion Anteil von unter 1%. Das heißt, der im Vakuum beobachtete Dotiereffekt ist nicht stabil in Umgebungsluft und wird nahezu vollkommen ausgelöscht. Wahrscheinlich ist dieser Effekt auf eine Oxidation des eingebrachten n-Dotanten an Luft zurückzuführen. Da Cs_2CO_3 aber stabil in Luft ist, wird dadurch die oben aufgestellte Vermutung, dass sich Cs_2CO_3 während des Verdampfens zersetzt, nochmals bestätigt. Sowohl metallisches Caesium als auch Caesiumoxid sind nicht stabil in Luft und bilden wieder Cs_2CO_3 [72]. Die beobachtete Degradation ist vor allem für die Anwendung von dotierten Schichten in elektronischen Bauteilen wichtig.

5.2. Dotieren von α -NPD mit $\text{Mo}(\text{tfd})_3$

In diesem Abschnitt soll das p-Dotieren von α -NPD mit $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ analysiert und mit Untersuchungsergebnissen zur Dotierung von α -NPD mit dem Übergangsmetalloxid MoO_3 und dem organischen Dotanten F_4TCNQ verglichen werden. Dabei steht vor allem die Untersuchung der Dotiereffizienz und die Aufklärung des Dotiermechanismus im Vordergrund. Erneut werden zunächst die optischen Eigenschaften der Einzelmaterialien und dann davon ausgehend die dotierbedingten spektralen Änderungen untersucht. Weiterhin werden die Ergebnisse von Photoelektronenspektroskopiemessungen, die von L.KUSKE an den selben Proben durchgeführt wurden, dargestellt und die Dotiereffizienz von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ in α -NPD diskutiert.

5.2.1. Das IR-Spektrum von α -NPD

Abbildung 5.10 zeigt das relative Transmissionsspektrum von 50 nm α -NPD auf Silizium und das aus quantenchemischen Rechnungen erhaltene Transmissionsspektrum von α -NPD. In diesem Fall wurde bei der Simulation des berechneten Spektrums für die Oszillatoren eine Dämpfung von 3 cm^{-1} benutzt. Beide Spektren stimmen bezüglich der Lage und der relativen Intensitäten der Absorptionsbanden sehr gut überein. Daher lassen sich die stärksten experimentellen Absorptionsbanden den berechneten Schwingungsmoden zuordnen.

In Tabelle 5.2 sind die Positionen der neun stärksten gemessenen Absorptionsbanden mit den Frequenzen der zugeordneten berechneten Schwingungsmoden und den bei der Schwingung dominanten atomaren Verschiebungen aufgelistet. Von den neun zugeordneten Absorptionsbanden weisen nur die zwei höherfrequenten Schwingungen bei 1593 cm^{-1} und 1608 cm^{-1} eine Abweichung von 14 cm^{-1} bzw. 17 cm^{-1} auf. Alle anderen weichen um weniger als 12 cm^{-1} voneinander ab. Damit ist die Übereinstimmung genauso gut wie im Fall für neutrales CBP (vgl. [64, 83]). Für die C-H Streckschwingungen im Bereich über 3000 cm^{-1} sind größere Abweichungen zu beobachten. Eine Erklärung hierfür könnte die Lage der beteiligten Atome am äußeren Rand des Moleküls und die daraus resultierende stärkere Wechselwirkung mit der Umgebung sein. In der Rechnung wurde ein Molekül in der Gasphase simuliert und dadurch mögliche Wechselwirkungen mit den Nachbaratomen vernachlässigt.

In einer vergleichbaren Untersuchung von HALLS ET AL. werden ebenfalls gemessenen Absorptionsbanden von α -NPD quantenchemisch berechnete Schwingungsmoden zugeordnet [95]. Das experimentelle Spektrum wurde dabei an einem KBr-Pressling mit beigefügtem α -NPD im Bereich zwischen 400 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} gemessen. Für die quantenchemischen Rechnungen wurde, wie

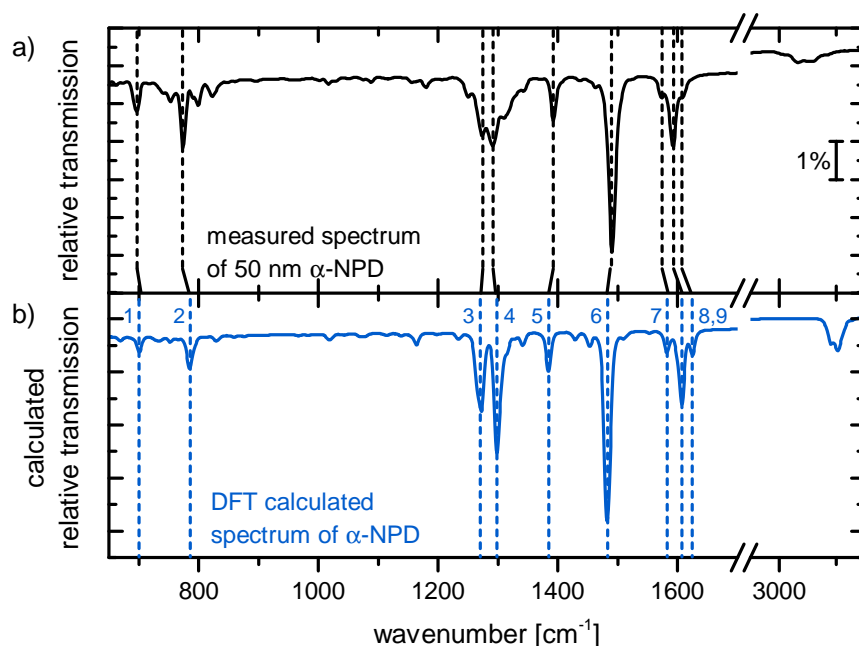


Abbildung 5.10: a) Experimentelles relatives Transmissionsspektrum von 50 nm α -NPD auf Silizium. b) Quantenchemisch berechnetes Spektrum von α -NPD auf Silizium. Die experimentellen Absorptionsbanden sind mit gestrichelten Linien den quantenchemisch berechneten Vibrationsmoden zugeordnet (siehe Tabelle 5.2).

in dieser Arbeit auch, das Funktional B3LYP verwendet, jedoch auf einen anderen Basis-Satz zurückgegriffen. Das in [95] gezeigte IR-Spektrum des KBr-Presslings zeigt sehr gute Übereinstimmungen mit dem in Abbildung 5.10 dargestellten experimentellen Spektrum einer dünnen α -NPD-Schicht sowohl bezüglich der Positionen als auch der relativen Intensitäten der Absorptionsbanden. HALLS ET AL. ordnen darüber hinaus die neun in Tabelle 5.2 aufgelisteten experimentellen Absorptionsbanden den gleichen berechneten Schwingungsmoden zu, wobei sich leichte Unterschiede in den berechneten Anregungsenergien zeigen. Diese Unterschiede sind wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Basis-Sätze zurückzuführen. Da im KBr-Pressling von einer isotropen Verteilung der Orientierung der α -NPD-Moleküle ausgegangen werden kann, zeigt die gute Überstimmung der beiden experimentellen Spektren, dass die Orientierung der α -NPD-Moleküle im dünnen aufgedampften Film ebenfalls isotrop und der Film sehr wahrscheinlich amorph ist.

Durch Anfitten des gemessenen Spektrums konnte ein Modell für die dielektrische Funktion von α -NPD erstellt werden. Dabei wurde, wie im vorherigen Abschnitt für CBP beschrieben, vorgegangen. Als dielektrischer Hintergrund

5. Ladungstransfer in dotierten organischen Halbleitern

Mode number in Figure 5.10	Measured wavenumber [cm ⁻¹]	DFT calc. wavenumber [cm ⁻¹]	Assigned vibrations
1	696	701	$\delta(\text{C-H})_{\text{oop,p}}$
2	773	785	$\delta(\text{C-H})_{\text{oop,n}}$
3	1274	1273	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}, \nu(\text{C-N})$
4	1292	1298	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip,b}}, \nu(\text{C-N})$
5	1392	1384	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip,n}}, \delta(\text{C-C})_{\text{ip,n}}$
6	1491	1481	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip,p}}, \nu(\text{C-C})_{\text{p}}, \nu(\text{C-N})$
7	1574	1582	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip,n}}, \delta(\text{C-C})_{\text{ip,n}}$
8	1593	1607	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}, \nu(\text{C-C})$
9	1608	1625	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip,b}}, \nu(\text{C-C})_{\text{b}}$

Tabelle 5.2: Zuordnung der stärksten experimentellen und berechneten Absorptionsbanden von α -NPD. Die Nummerierung der Moden entspricht der in Abbildung 5.6. Zusätzlich sind noch die zugehörigen dominanten atomaren Verschiebungen angegeben. Dabei steht δ für Deformations- und ν für Streckschwingungsmoden. Die Indizes „b”, „n” bzw. „p” bezeichnen Moden, die hauptsächlich auf dem Biphenyl, dem Naphthyl bzw. dem Phenyl lokalisiert sind. Außerdem beschreibt der Index „ip” Moden, die in der Molekülebene bzw. in der Ebene des Aromaten (*engl. in plane*) und der Index „oop” Moden, senkrecht zur Molekülebene bzw. zur Ebene des Aromaten (*engl. out of plane*) schwingen.

wurde der experimentell durch IR-Ellipsometrie⁵ bestimmte Wert $\epsilon_{\infty} = 3,0$ verwendet. Zudem wurden noch 43 Brendel-Oszillatoren, deren Dämpfung beim Anfitten auf 4 cm⁻¹ festgesetzt wurde, hinzugefügt. In Anhang A.4 ist das zum Anfitten verwendete relative Transmissionsspektrum von 53 nm α -NPD auf Silizium und der erstellte Fit gezeigt. Zusätzlich ist die aus dem Modell berechnete dielektrische Funktion von α -NPD dargestellt. Im Folgenden wird dieses Modell verwendet, um aus Spektren p-dotierter α -NPD-Schichten ein Modell für die dielektrische Funktion des α -NPD-Kations zu erhalten. Dabei wird eine Ungenauigkeit der Oszillatorstärken in der dielektrischen Funktion von neutralem α -NPD von 5% angenommen.

⁵Die IR-Ellipsometrie-Messung wurde von J. Trollmann an einer Probe von S. Tengeler durchgeführt.

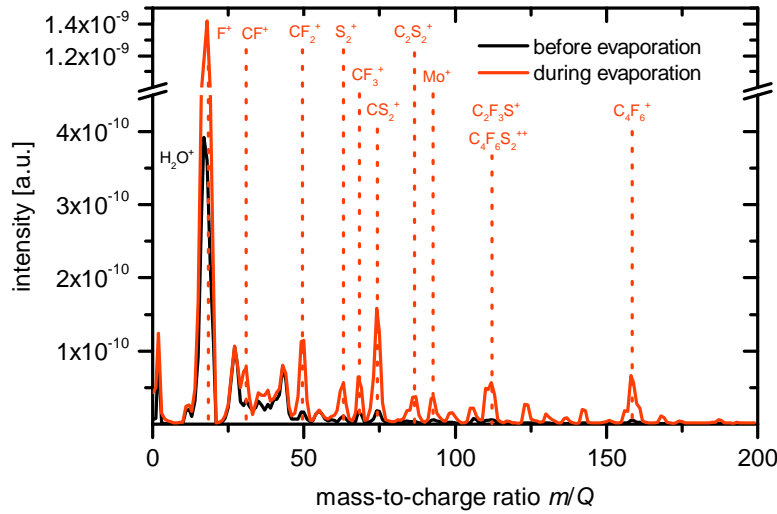


Abbildung 5.11: Massenspektrum des Restgases in der UHV-Kammer vor (schwarz) und während dem Verdampfen von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ (rot). Die stärksten Banden im Massenspektrum sind mit gestrichelten Linien markiert und die dazugehörigen Molekül- bzw. Atomsorten angegeben.

5.2.2. Thermisches Verdampfen von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$

Da der Druck in der UHV-Kammer beim Verdampfen von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ von $1 \cdot 10^{-9}$ mbar auf $4 \cdot 10^{-8}$ mbar angestiegen ist, wurde auch in diesem Fall das Restgas in der UHV-Kammer mit einem Massenspektrometer auf seine Zusammensetzung hin analysiert.

In Abbildung 5.11 sind die gemessenen Massenspektren vor (schwarz) und während des Verdampfens (rot) gezeigt. Vor dem Verdampfen ist die Bande bei einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von 18, die Wasser (H_2O^+) zuzuordnen ist, die stärkste Bande im Spektrum. Wird $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ verdampft, nehmen mehrere Banden im Spektrum zu und die Bande bei 18 wird von einer Bande bei 19 als stärkste Bande abgelöst. Das Masse-zu-Ladung-Verhältnis 19 entspricht dem eines einfach geladenen Fluoratoms (F^+). Die restlichen 9 stärksten Banden lassen sich ebenfalls geladenen Bruchstücken von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ oder besser Bruchstücken des Liganden tfd und Mo^+ zuordnen. Die gemessenen Masse-zu-Ladung-Verhältnisse und die zugeordneten Bruchstücke sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Zusammen mit dem starken Druckanstieg während des Verdampfens lässt sich daraus schließen, dass sich ein großer Teil der verdampften $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Moleküle in der Gasphase befindet. Die $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Moleküle können im Massenspektro-

mass-to-charge ratio m/Q	assigned molecule fragment
19	F^+
31	CF^+
50	CF_2^+
64	S_2^+
69	CF_3^+
76	CS_2^+
88	$C_2S_2^+$
96	Mo^+
113	$C_2F_3S^+$, $C_4F_6S_2^{++}$
162	$C_4F_6^+$

Tabelle 5.3: Liste der im Massenspektrum des Restgases der Vakuumkammer beobachteten Bandenpositionen während des Verdampfens von $Mo(tfd)_3$. Die entsprechenden Molekülfragmente von $Mo(tfd)_3$ sind den Masse-zu-Ladung-Verhältnissen zugeordnet.

meter durch die Kollision mit den zur Ionisierung verwendeten Elektronen fragmentiert und diese Fragmente im Massenspektrometer detektiert werden. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für das Auftreten der Banden der Molekülfragmente im gemessenen Massenspektrum ist eine Zersetzung der $Mo(tfd)_3$ -Moleküle in metallisches Molybdän und den Liganden tfd.

5.2.3. Das IR-Spektrum von $Mo(tfd)_3$

In Abbildung 5.12 b) ist das relative Transmissionsspektrum einer dünnen $Mo(tfd)_3$ -Schicht auf Silizium im Bereich von 650 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1} gezeigt. Da die aufgedampfte $Mo(tfd)_3$ -Schicht sehr inhomogen war, war es nicht möglich die Schichtdicke zu bestimmen. Sowohl der Versuch der Schichtdickenbestimmung mit dem Profilometer als auch mit UV-VIS-Ellipsometrie schlugen fehl. PES-Messungen an dieser Schicht zeigten jedoch, dass die Schicht sehr dünn war, da die charakteristischen Emissionslinien des Substrates noch deutlich sichtbar waren. Für die Bestimmung der dielektrischen Funktion von $Mo(tfd)_3$ wurde daher eine Schichtdicke von 5 nm angenommen. Es ist anzumerken, dass beim Aufdampfen dieser Schicht eine sehr hohe Aufdampfrate von etwa 54 Å/min mit der Quarzwaage gemessen wurde (angenommener Toolingfaktor: 1,42), was bei einer Aufdampfzeit von etwa 40 min zu einer Schichtdicke von über 200 nm hätte führen müssen.

Zusätzlich zu den Messungen an aufgedampften dünnen Schichten wurden noch IR-Messungen an pulverförmigem $Mo(tfd)_3$ durchgeführt. Dazu wurde ein KBr-Pressling mit beigefügtem $Mo(tfd)_3$ -Pulver hergestellt und in Transmission relativ zu einem reinen KBr-Pressling gemessen. Bei dem beigefügten $Mo(tfd)_3$ handelt es sich um den Rest des Materials, das sich nach der Herstellung der in

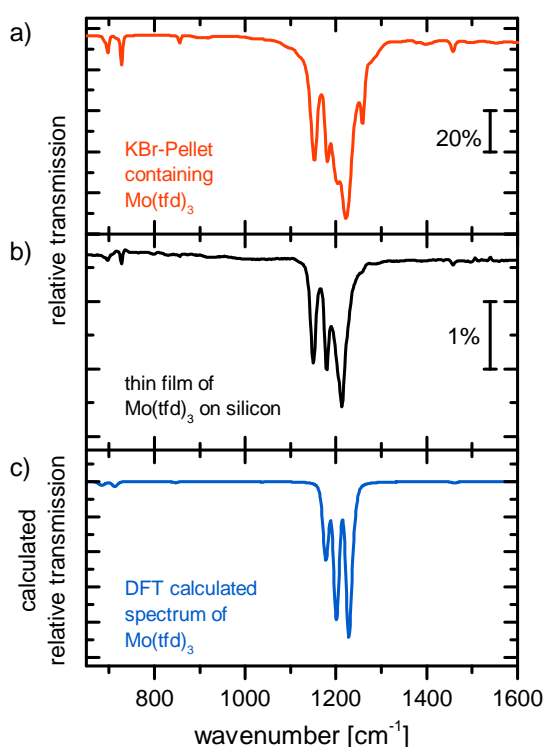


Abbildung 5.12: a) Experimentelles relatives Transmissionsspektrum eines $\text{KBr}:\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Presslings. b) Experimentelles relatives Transmissionsspektrum einer dünnen $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schicht auf Silizium. c) Quantenchemisch berechnetes Spektrum von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ auf Silizium.

dieser Arbeit untersuchten Schichten noch im Tiegel des Verdampfers befand. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 5.12 a) dargestellt. Als Detektor wurde dabei aufgrund der starken Absorptionsbanden ein DLaTGS-Detektor benutzt.

In Abbildung 5.12 c) ist neben den gemessenen Spektren zum Vergleich das quantenchemisch berechnete Transmissionsspektrum von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ gezeigt. Das Spektrum der dünnen Schicht auf Silizium und das quantenchemisch berechnete Spektrum zeigen sehr gute Übereinstimmungen bezüglich der Positionen und der relativen Intensitäten der Absorptionsbanden. Neben den drei besonders starken experimentellen Absorptionsbanden im Bereich um 1200 cm^{-1} finden sich auch für die schwächeren experimentellen Banden im Bereich um 700 cm^{-1} , 850 cm^{-1} und 1460 cm^{-1} entsprechende Schwingungsmoden im berechneten Spektrum. Auch im Spektrum des KBr-Presslings lassen sich diese Absorptionsbanden wiederfinden, wobei die stärkste Bande knapp oberhalb von 1200 cm^{-1} in ihrer Form von der im Spektrum der dünnen Schicht abweicht. In diesem Bereich sind anstatt einer einzelnen Absorptionsbande im Spektrum der dünnen Schicht insgesamt drei Absorptionsbanden im Spektrum des KBr-Presslings zu beobachten.

In Abbildung 5.13 sind die Bereiche der einzelnen Absorptionsbanden noch-

5. Ladungstransfer in dotierten organischen Halbleitern

mals in jeweils passender Skala dargestellt. Die Positionen der Absorptionsbanden sind in beiden experimentellen Spektren für die vier schwachen Banden bei 698 cm^{-1} , 727 cm^{-1} , 856 cm^{-1} und 1458 cm^{-1} identisch. Für die experimentellen Absorptionsbanden bei 1150 cm^{-1} und 1180 cm^{-1} ist im Spektrum des KBr-Presslings eine leichte Verschiebung um 1 cm^{-1} zu höheren Energien im Vergleich zum Spektrum der dünnen Schicht zu beobachten. Außerdem finden sich im Spektrum des KBr-Presslings drei Banden bei 1203 cm^{-1} , 1223 cm^{-1} und 1259 cm^{-1} , wohingegen das Spektrum der dünnen Schicht nur eine starke Absorptionsbande mit einem Absorptionsmaximum bei 1213 cm^{-1} aufweist. Die Bande bei 1213 cm^{-1} zeigt allerdings eine asymmetrische Bandenform mit Schultern, deren Positionen sich mit den Positionen der drei Absorptionsbanden im Spektrum des KBr-Pressilings decken.

Die beobachteten Abweichungen zwischen dem Spektrum der dünnen Schicht und dem des KBr-Presslings können mehrere Ursachen haben. Zum Einen können die leichten Verschiebungen der Absorptionsbanden bei 1150 cm^{-1} und 1180 cm^{-1} auf den Einfluss der unterschiedlichen Umgebungspolarisationen im KBr-Pressling im Vergleich zur dünnen $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schicht zurückgeführt werden. Zum Anderen kann das Auftreten der unterschiedlichen Bandenformen oberhalb von 1200 cm^{-1} auf eine mögliche Vorzugsorientierung der $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Moleküle in der dünnen Schicht hinweisen. Im KBr-Pressling ist von einer isotropen Verteilung der Molekülorientierungen auszugehen, während in der dünnen Schicht eine Vorzugsorientierung der Moleküle möglich ist. Auch Verunreinigungen im Pulver könnten der Grund für die auftretenden Abweichungen sein.

Für die Zuordnung der berechneten Schwingungsmoden zu den experimentellen Absorptionsbanden wurde, wie in den anderen Fällen auch, das Spektrum der dünnen $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schicht auf Silizium verwendet. Alle berechneten Schwingungsmoden konnten eindeutig experimentellen Absorptionsbanden zugeordnet werden. In Tabelle 5.4 sind die gemessenen und die berechneten Anregungsenergien zusammen mit den jeweils dominanten atomaren Verschiebungen aufgelistet.

Es wurde ein Modell für die dielektrische Funktion von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ erstellt. Das Modell enthält einen dielektrischen Hintergrund von $\epsilon_\infty = 3,0$, der aus Ermangelung gemessener Werte geschätzt wurde und dem von α -NPD entspricht, und insgesamt 15 Brendel-Oszillatoren. In Anhang A.5 ist in Abbildung A.4 das gemessene Transmissionsspektrum, der erhaltene Fit und die ermittelte dielektrische Funktion von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ gezeigt.

Neben den bereits beschriebenen Haftproblemen beim Aufdampfen der $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schichten, wurde ein weiterer Effekt beobachtet, der die Instabilität dieser Schichten zeigt. Wie oben bereits erwähnt, wurden die hier untersuchten

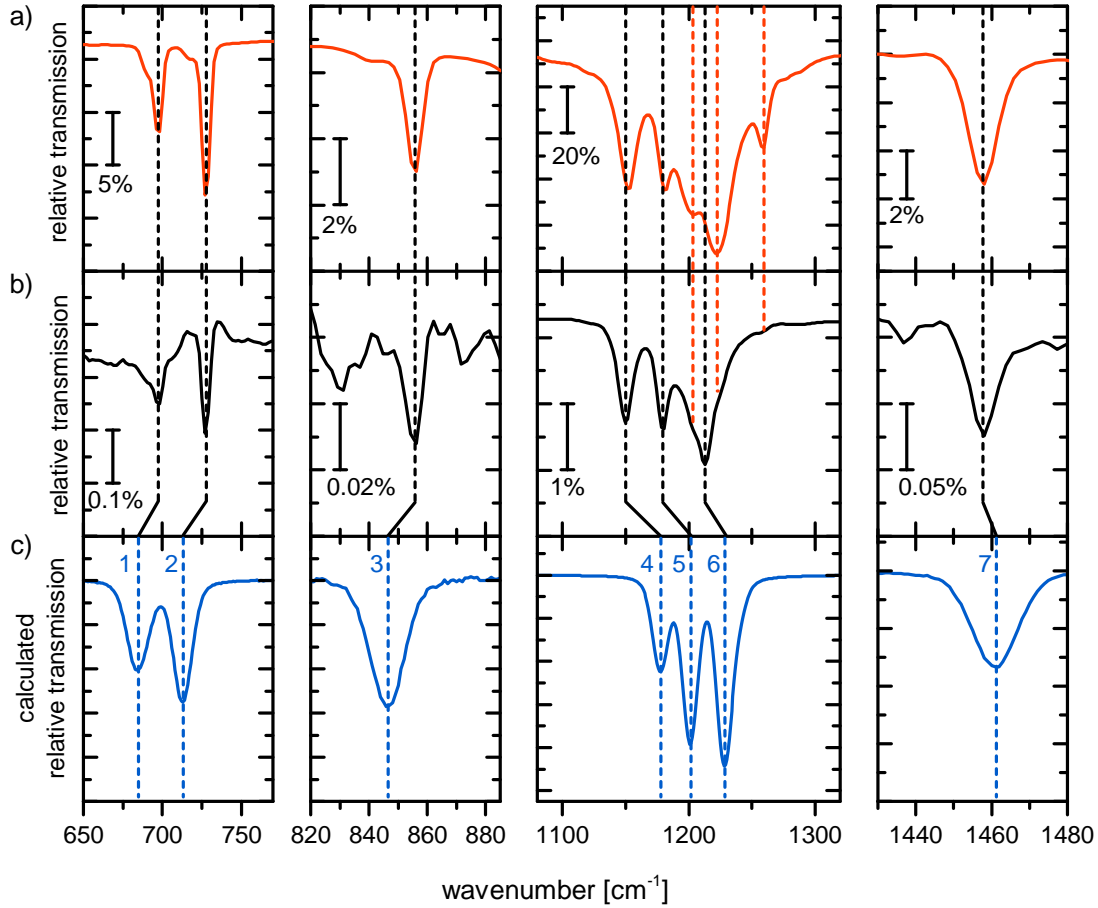


Abbildung 5.13: **a)** Experimentelles relatives Transmissionsspektrum eines KBr: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Presslings. **b)** Experimentelles relatives Transmissionsspektrum einer dünnen $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schicht auf Silizium. **c)** Quantenchemisch berechnetes Spektrum von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ auf Silizium. Die experimentellen Absorptionsbanden sind mit gestrichelten Linien den quantenchemisch berechneten Vibrationsmoden zugeordnet (siehe Tabelle 5.4).

5. Ladungstransfer in dotierten organischen Halbleitern

Mode number in Figure 5.13	Measured wavenumber [cm ⁻¹]	DFT calc. wavenumber [cm ⁻¹]	Assigned vibrations
1	698	684	$\delta(\text{C-C})_{\text{oop}}, \delta(\text{C-F})$
2	727	713	$\delta(\text{C-S})_{\text{ip}}, \delta(\text{C-F})$
3	856	847	$\delta(\text{C-S})_{\text{ip}}, \delta(\text{C-C})_{\text{ip}}, \nu(\text{C-F})$
4	1150	1177	$\delta(\text{C-F}), \nu(\text{C-C})$
5	1180	1201	$\delta(\text{C-F}), \delta(\text{C-C})_{\text{ip}}, \nu(\text{C-S})$
6	1213	1228	$\delta(\text{C-F}), \delta(\text{C-C})_{\text{ip}}$
7	1458	1461	$\nu(\text{C-C}), \delta(\text{C-C})_{\text{ip}}, \delta(\text{C-S})_{\text{ip}}$

Tabelle 5.4: Zuordnung der stärksten experimentellen und berechneten Absorptionsbanden von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$. Die Nummerierung der Moden entspricht der in Abbildung 5.12. Zusätzlich sind noch die zugehörigen dominanten atomaren Verschiebungen angegeben. Die Nomenklatur der Indizes entspricht der in Tabelle 5.2.

Proben nach der Präparation und der Messung der IR-Spektren im IR-Aufbau durch das Clustertool zum PES-Aufbau geschleust und dort ebenfalls vermessen. Eine solche $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Probe wurde nach der PES-Messung zurück zum IR-Aufbau transferiert und dort etwa 3 Stunden nach dem Aufdampfen nochmals vermessen. Anschließend wurde die Probe im Vakuum gelagert und fortlaufend alle 10 min für weitere 20 Stunden vermessen. In Abbildung 5.14 sind die Spektren vor und direkt nach der PES-Messung sowie nach insgesamt 23 Stunden im Vakuum im Bereich der stärksten Absorptionsbanden zwischen 1050 cm⁻¹ und 1300 cm⁻¹ dargestellt.

Es zeigt sich eine deutliche Abnahme der Intensitäten der Banden mit zunehmender Lagerungszeit. Mithilfe des Modells der dielektrischen Funktion von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ lässt sich diese Abnahme auch als Abnahme der Anzahl der $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Moleküle quantifizieren. Es zeigt sich, dass die beobachtete Intensitätsänderung in den Spektren vor der PES-Messung und nach insgesamt 23 Stunden im Vakuum einer Abnahme von mehr als 25% entspricht. Die Abnahme verläuft dabei linear mit der Lagerungszeit. Das bedeutet, dass die aufgedampften $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Moleküle mit der Zeit im Vakuum mit einer konstanten Rate wieder von der Probe desorbieren und die Schicht dadurch nominell dünner wird.

Um das Haftproblem und den Effekt der Desorption genauer zu untersuchen, wurde $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ auch auf ein gekühltes Siliziumsubstrat aufgedampft. Dabei sollte geprüft werden, ob die mit der Quarzwaage ermittelte hohe Aufdampftrate real ist und ob sich das Haftverhalten bei tiefen Substrattemperaturen ändert. In Abbildung 5.15 sind relative Transmissionsspektren dünner

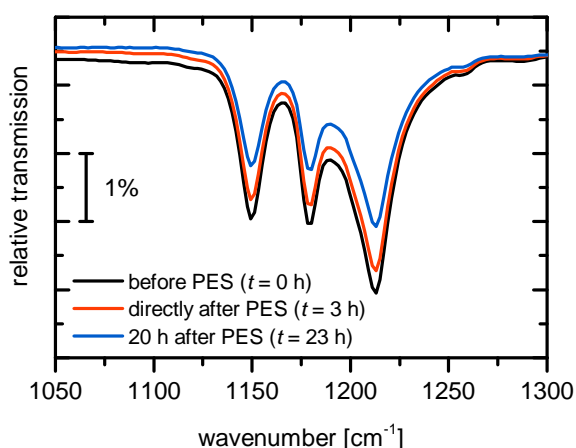


Abbildung 5.14: Vergleich der IR-Spektren einer dünnen $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schicht auf Silizium nach dem Aufdampfen direkt vor der PES-Messung (schwarz), nach der PES-Messung (rot) und nach insgesamt 23 Stunden im Vakuum (blau). Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben.

$\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schichten auf Silizium gezeigt, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen aufgedampft und gemessen wurden. Zum Einen ist das Spektrum einer $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schicht gezeigt, die bei einer Substrattemperatur von 120 K aufgedampft und gemessen wurde. Außerdem ist das Spektrum dieser Schicht nach dem Erwärmen zurück auf Raumtemperatur (RT) dargestellt. Zum Anderen ist das Spektrum einer bei RT aufgedampften Schicht gezeigt, das ebenfalls bei RT gemessen wurde. Als Referenzspektren wurden jeweils Spektren von Siliziumsubstraten bei entsprechender Temperatur verwendet.

Die Spektren der bei 120 K Substrattemperatur und der bei RT aufgedampften Schicht unterscheiden sich sowohl bezüglich der Positionen als auch der relativen Intensitäten der Absorptionsbanden sehr deutlich voneinander. Bei tieferen Temperaturen erwartet man aufgrund der unterschiedlichen thermischen Anregung nur eine Verschmälerung der Absorptionsbanden und eine leichte Verschiebung der Anregungsenergien zu höheren Energien [64]. Die beobachteten spektralen Änderungen weisen daraufhin, dass unterschiedliche Moleküle in der aufgedampften Schicht der Ursprung der unterschiedlichen Absorptionsbanden sein könnten. Möglicherweise haben sich Bruchstücke der $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Moleküle auf dem kalten Substrat angelagert. Beim Aufdampfen auf ein Substrat bei RT bleiben dagegen nur vollständig intakte $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Moleküle haften, sodass sich in diesem Fall eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung ergibt.

Aufgrund der möglichen Zersetzung des $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Moleküls beim Verdampfen, wurde zum Vergleich das Schwingungsspektrum eines einzelnen tfd Liganden quantenchemisch berechnet und in Abbildung 5.15 zusammen mit dem berechneten Spektrum von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ dargestellt. Die beiden Spektren unterscheiden sich sehr deutlich voneinander, wobei sich keines der beiden eindeutig dem

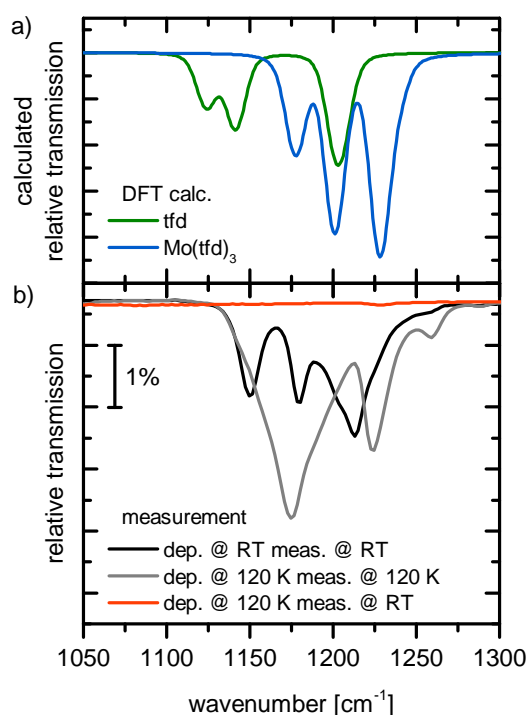


Abbildung 5.15: a) Quantenchemisch berechnete relative Transmissionspektren von Mo(tfd)_3 (blau) und tfd (grün). b) Experimentelle relative Transmissionspektren dünner Mo(tfd)_3 -Schichten auf Silizium, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen aufgedampft und gemessen wurden. Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben.

bei tiefen Temperaturen gemessenen Spektrum zuordnen lässt. Möglicherweise bilden sich weitere Bruchstücke des tfd Liganden, die dann wiederum ein anderes IR-Spektrum aufweisen.

Weiterhin ist deutlich zu sehen, dass das Spektrum der von 120 K auf RT erwärmten Probe keine Absorptionsbanden aufweist. Das bedeutet, dass in diesem Fall eine vollständige Desorption der aufgedampften Moleküle stattgefunden hat, obwohl zwischen der Messung der beiden Spektren wieder etwa 20 Stunden vergangen waren. Damit zeigt die auf ein kaltes Substrat aufgedampfte Schicht ein anderes Desorptionsverhalten als die Mo(tfd)_3 -Schicht, die auf ein Substrat bei RT aufgedampft wurde. Auch diese Beobachtung weist auf eine andere Molekülspezies in der kalt deponierten Schicht hin.

Um sicherzugehen, dass sich das Material im Tiegel nicht während den verschiedenen Aufdampfvorgängen verändert hat bzw. sich die Zusammensetzung im Tiegel geändert hat, wurde am Ende aller Versuche erneut eine Mo(tfd)_3 -Schicht auf Silizium bei RT aufgedampft. Es konnte keine signifikante Änderung im Spektrum dieser Schicht im Vergleich zu vorher aufgedampften Schichten beobachtet werden. Auch die gute Übereinstimmung des Pulverspektrums des restlichen Pulvers im Tiegel mit der Rechnung und der Messung der aufgedampften Schicht lässt den Schluss zu, dass sich das Mo(tfd)_3 zwar wäh-

rend des Verdampfens zersetzt, das Pulver im Tiegel davon jedoch unberührt bleibt.

5.2.4. Die Elektronische Anregung in dotierten α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schichten

Um dotierte Schichten zu erhalten, wurden die beiden Materialien α -NPD und $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ in unterschiedlichen Verhältnissen co-verdampft. Da sich zeigte, dass $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ auch in dotierten α -NPD-Schichten schlechte Hafteigenschaften besitzt, mussten beim Aufdampfen relativ hohe Aufdampfzeiten für $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ gewählt werden. Die Aufdampfzeit von α -NPD variierte zwischen 9 $\text{\AA}/\text{min}$ und 13 $\text{\AA}/\text{min}$, während die gemessene Aufdampfzeit für $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ zwischen 2 $\text{\AA}/\text{min}$ und 36 $\text{\AA}/\text{min}$ gewählt wurde. Die später durchgeführten PES-Messungen zeigten außerdem, dass die Verhältnisse der Aufdampfzeiten nicht den Volumenverhältnissen in den aufgedampften Schichten entsprachen. Daher werden im Folgenden keine Dotierkonzentrationen angegeben sondern die Spektren nach Dotierkonzentration sortiert.

In Abbildung 5.16 a) sind experimentelle relative Transmissionsspektren einer dünnen α -NPD-Schicht, verschieden stark dotierten α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schichten und einer $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schicht im Bereich zwischen 2000 cm^{-1} und 7000 cm^{-1} dargestellt. Die Proben mit α -NPD enthalten alle nominell etwa 26 nm α -NPD, sodass die Intensitäten der Absorptionsbanden vergleichbar sind. Der generelle Anstieg der relativen Transmission zu höheren Frequenzen, der in allen Spektren zu beobachten ist, kann auf die Anti-Reflexionseigenschaft der dünnen aufgedampften Schichten zurückgeführt werden. In diesem Spektralbereich zeigen die Spektren von α -NPD und α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ nur schwache Schwingungsbanden bei etwa 3140 cm^{-1} . Dabei handelt es sich um C-H-Streckschwingungen der α -NPD-Moleküle. $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ zeigt keine Anregungen in diesem Frequenzbereich. Zusätzlich zu den schmalen C-H-Schwingungsbanden ist in den Spektren der dotierten α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schichten oberhalb von 5000 cm^{-1} eine sehr breite Anregung zu beobachten, deren Intensität mit steigender Dotierkonzentration deutlich zunimmt. Aufgrund von Form und Lage dieser Absorption lässt sie sich einer elektronischen Anregung zuordnen. Da die Spektren der beiden reinen Materialien keine solche Absorption zeigen, muss es sich um eine Anregung zwischen elektronischen Zuständen handeln, die erst durch den stattfindenden Ladungstransfer möglich ist.

Da das Minimum der breiten Anregung in Abbildung 5.16 nicht zu bestimmen ist, wurden die dotierten Proben nach dem Ausschleusen aus der UHV-Kammer im Probenraum des Spektrometers mit dem InGaAs-Detektor

5. Ladungstransfer in dotierten organischen Halbleitern

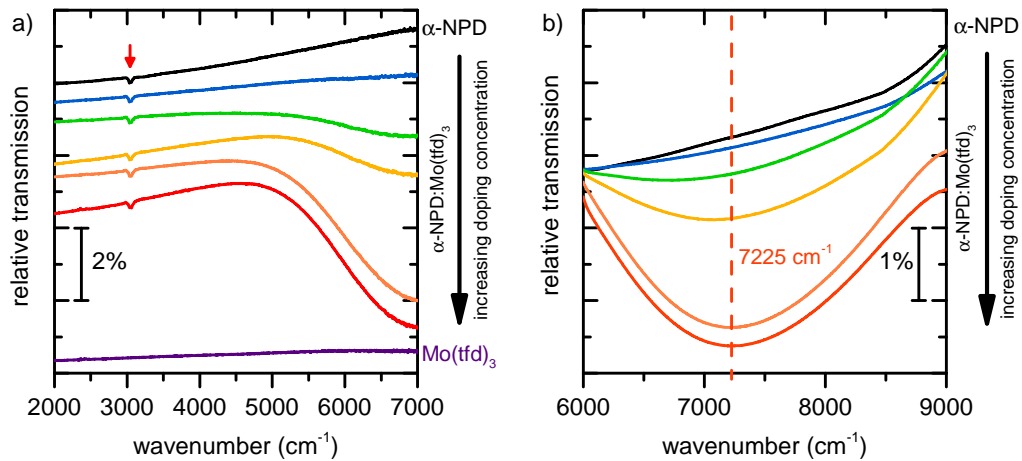


Abbildung 5.16: Experimentelle relative Transmissionsspektren von α -NPD (schwarz), α -NPD:Mo(tfd)₃ mit verschiedenen Dotierkonzentrationen (blau-rot) und Mo(tfd)₃ (lila), gemessen mit dem MCT-Detektor **a)** und mit dem InGaAs-Detektor **b)**. Das Minimum der elektronischen Anregung ist mit einer rot gestrichelten Linie markiert und liegt etwa bei 7225 cm⁻¹. Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben.

im NIR vermessen. In Abbildung 5.16 b) sind die NIR-Spektren der dotierten α -NPD:Mo(tfd)₃-Schichten zusammen mit dem Spektrum einer reinen α -NPD-Schicht im Bereich von 6000 cm⁻¹ bis 9000 cm⁻¹ dargestellt. Die untersuchten Schichten enthalten alle zwischen 25 nm und 30 nm α -NPD. Das Absorptionsmaximum liegt bei etwa 7225 cm⁻¹, was einer Energie von 0,9 eV entspricht. Im nächsten Abschnitt wird die Position dieser Anregung in α -NPD:Mo(tfd)₃ mit der Position dieser Anregung in α -NPD-Schichten, die mit anderen Akzeptoren dotiert sind, verglichen.

5.2.5. Vergleich der elektronischen Anregung in dotierten α -NPD-Schichten für verschiedene Akzeptoren

In Abbildung 5.17 sind experimentelle relative Transmissionsspektren von α -NPD-Schichten gezeigt, die mit unterschiedlichen Akzeptoren dotiert wurden. Als Dotanten wurden Mo(tfd)₃, MoO₃ und F₄TCNQ verwendet. In Abbildung 5.17 a) sind Messungen, die mit dem MCT-Detektor durchgeführt wurden, im Bereich von 2000 cm⁻¹ bis 7000 cm⁻¹ dargestellt. Abbildung 5.17 b) zeigt Messungen, die mit dem InGaAs-Detektor durchgeführt wurden, im Bereich zwischen

5.2. Dotieren von α -NPD mit $\text{Mo}(\text{tfd})_3$

6000 cm^{-1} und 9000 cm^{-1} . Die α -NPD: F_4TCNQ -Schicht enthielt 21 nm α -NPD und 4 nm F_4TCNQ , was einer Dotierung von 26 mol% F_4TCNQ entspricht. Die Probe wurde in einer Aufdampfkammer präpariert, die nicht zum Clustertool gehört, und anschließend im Probenraum des Spektrometers vermessen. Die Spektren der 40 nm dicken und mit 47 mol% Mo_3O_9 dotierten α -NPD-Schicht stammen von S.TENGELER, der die Probe in einer der Aufdampfkammern des Clustertools präpariert, anschließend zum IR-Aufbau transferiert und dort vermessen hat [96]. Zum Vergleich sind die Spektren einer 26 nm dicken α -NPD-Schicht und der am stärksten dotierten α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schicht aus Abbildung 5.16 b) dargestellt.

Die Spektren aller drei dotierten Schichten weisen breite Absorptionsbanden auf. Die Positionen der Absorptionsmaxima unterscheiden sich aber voneinander. In Tabelle 5.5 sind die gemessenen Positionen der Absorptionsmaxima für verschiedene Dotanten in α -NPD angegeben. Zusätzlich zu den in dieser Arbeit bestimmten Werten ist noch der Wert für die Dotierung von α -NPD mit ReO_3 , der von LEE ET AL. bestimmt wurde, aufgelistet [97]. Die hier ermittelten Werte für α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ (7225 cm^{-1}) und α -NPD: MoO_3 (7400 cm^{-1}) stimmen mit bereits veröffentlichten Werten für α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ von LEE ET AL. (7300 cm^{-1}) [98] und für α -NPD: MoO_3 von MATSUSHIMA ET AL. (7400 cm^{-1}) [99, 100] überein.

Die Wechselwirkung zwischen $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ und α -NPD wurde von QI ET AL. auch in Lösungen beider Materialien untersucht [80]. UV-Vis-Spektren von α -NPD gelöst in CH_2Cl_2 , unter Beigabe von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ bzw. $[(\text{p-BrC}_6\text{H}_4)_3\text{N}]^+[\text{SbCl}_6]^-$, zeigen ebenfalls breite Absorptionsbanden mit einem Maximum bei jeweils 7460 cm^{-1} . QI ET AL. schreiben das Auftreten dieser Absorptionsbanden der Wechselwirkung von α -NPD mit $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ bzw. mit $[(\text{p-BrC}_6\text{H}_4)_3\text{N}]^+[\text{SbCl}_6]^-$ zu. In beiden Fällen sollen sich α -NPD-Kationen mit vollständigem Ladungstransfer bilden, die eine Anregung bei 7460 cm^{-1} besitzen. Die Position des Absorptionsmaximums weicht für α -NPD-Kationen in Lösung also leicht von der Position in dünnen Schichten ab.

Das Auftreten solcher neuen Absorptionsbanden ist in der Literatur bereits für viele dotierte Materialsysteme nachgewiesen worden [81, 97, 98, 100, 101]. Die neuen Absorptionsbanden werden dabei immer als Hinweis auf einen Ladungstransfer zwischen Matrix und Dotant verstanden und häufig der Ausbildung von CT-Komplexen zugeschrieben, meist ohne auf die genauen physikalischen Effekte einzugehen. Als Ursache für diese neue Absorptionsbande sind in den beiden in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Modellen für den Ladungstransfer verschiedene Anregungen denkbar. Im CTC-Modell, dass die Ausbildung neuer Molekülorbitale als Mechanismus für den Ladungstransfer vorschlägt, sind neue Absorptionsbanden durch eine Anregung vom bindenden Molekülor-

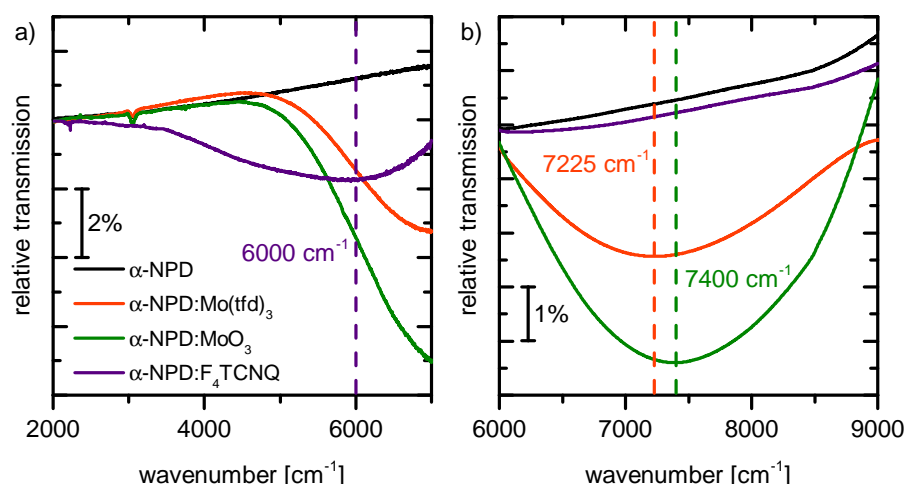


Abbildung 5.17: Experimentelle relative Transmissionsspektren von α -NPD (schwarz) α -NPD:Mo(tfd)₃ (rot), α -NPD:MoO₃ (dunkelgrün) und α -NPD:F₄TCNQ (lila), a) gemessen mit dem MCT-Detektor und b) gemessen mit dem InGaAs-Detektor. Die Positionen der gemessenen Absorptionsmaxima der elektronischen Anregung sind angegeben und mit gestrichelten Linien in korrespondierender Farbe markiert. Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben.

bital in das antibindende Molekülorbital des CT-Komplexes zu erklären [35]. Die Anregungsenergie für diesen Übergang hängt von der Kombination aus Matrix und Dotant ab und ist damit charakteristisch für das Materialsystem. Im ICT-Modell dagegen führt der ganzzahlige Ladungsübertrag zur Bildung von einfach geladenen Matrix- und Dotantmolekülen. Die zusätzliche Ladung führt dabei zur Bildung einfach besetzter Molekülorbitale (*engl. singly occupied molecular orbital*, SOMO). Diese neu entstanden Molekülspezies besitzen in der Regel aufgrund der zusätzlichen Ladung ein anderes elektronisches Anregungsspektrum als die neutralen Molekülspezies [28, 29, 30, 31, 32, 33]. Zum Einen können sich aufgrund von energetischen Verschiebungen der Molekülorbitale verkleinerte Anregungsenergien für Übergänge zwischen SOMO und LUMO ergeben. Zum Anderen sind aber auch Anregungen von energetisch niedriger gelegenen Molekülorbitalen ins SOMO möglich. In den geladenen Molekülen können, aufgrund von Polarisierungseffekten in der Umgebung der getrennten Ladungen, die elektronischen Zustände zusätzlich noch verschoben werden. Im ICT-Modell hängt die Anregungsenergie der Übergänge also entweder von Matrix oder vom Dotanten ab, je nachdem auf welcher Molekülspezies der beobachtete Übergang stattfindet, und ist damit charakteristisch für das Dotant- oder Matrixmaterial.

dopant	absorption maximum		
	[cm^{-1}]	[nm]	[eV]
$\text{Mo}(\text{tfd})_3$	7225	1384	0.90
MoO_3	7400	1351	0.93
F_4TCNQ	6000	1667	0.75
ReO_3	7396	1352 [97]	0.92

Tabelle 5.5: Vergleich der Positionen der gemessenen Absorptionsmaxima in Spektren von α -NPD-Schichten, die mit verschiedenen Akzeptoren dotiert wurden. Der Wert für ReO_3 wurde aus [97] entnommen.

Vergleicht man die in Tabelle 5.5 eingetragenen Werte für die Position der elektronischen Anregung wird deutlich, dass sie vom gewählten Dotanten abhängt. Der Unterschied für die Dotierung mit $\text{Mo}(\text{tfd})_3$, MoO_3 und ReO_3 ist zwar nur gering, aber die Position für F_4TCNQ weicht deutlich von den anderen ab. Außerdem wurde für F_4TCNQ bereits gezeigt, dass das einfach geladene F_4TCNQ keine Absorptionsbanden bei 6000 cm^{-1} [102], aber welche bei etwa 11600 cm^{-1} und 13000 cm^{-1} besitzt [101, 103]. Damit ist das Auftreten der Absorptionsbande in dem Spektrum der dotierten α -NPD: F_4TCNQ -Schicht auf die Kombination beider Materialien zurückzuführen, was auf die Ausbildung eines Ladungstransferkomplexes zwischen α -NPD und F_4TCNQ schließen lässt. Ähnliches gilt für die Wechselwirkung zwischen α -NPD und MoO_3 . In IR-Spektren von dotierten CBP: MoO_3 -Schichten wurde zwar auch eine breite elektronische Anregung beobachtet, diese lag jedoch bei deutlich niedrigeren Energie zwischen etwa 3000 cm^{-1} bis 5000 cm^{-1} [64]. Damit ist auch das Auftreten der Absorptionsbande im Spektrum der dotierten α -NPD: MoO_3 -Schicht bei 7400 cm^{-1} nicht charakteristisch für geladenes MoO_3 . Da aber in diesem Frequenzbereich auch die Spektren von dotierten α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schichten Absorptionsbanden aufweisen und zusätzlich auch das einfach geladene α -NPD-Kation in Lösung eine ähnliche Absorption zeigt, muss das Auftreten dieser Bande kein Hinweis auf die Ausbildung von CT-Komplexen sein. Es könnte sich auch um eine Absorptionsbande des α -NPD-Kations handeln. Damit lässt sich nicht eindeutig auf eines der beiden Modelle zur Beschreibung des Ladungstransfers in diesen dotierten Schichten schließen.

5.2.6. Das IR-Spektrum dotierter α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schichten im MIR-Bereich

Neben dem Auftreten der breiten elektronischen Anregung in den Spektren der dotierten α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schichten im NIR-Bereich, sind auch im Bereich der Schwingungsmoden deutliche Änderungen zu beobachten. In Abbildung 5.18 sind die gleichen Spektren wie in Abbildung 5.16 im Bereich zwischen 1050 cm^{-1}

und 1700 cm^{-1} dargestellt. Die Proben mit α -NPD enthalten wieder alle nominell etwa 26 nm α -NPD, sodass die Intensitäten der Absorptionsbanden vergleichbar sind. Die Spektren der dotierten Schichten weisen deutliche Unterschiede zu den Spektren der reinen Materialien auf, sodass sie nicht als einfache Superposition der Absorptionsbanden der reinen Materialien dargestellt werden können. In den Spektren der dotierten Schichten sind neue Absorptionsbanden zu finden, die mit gepunkteten vertikalen Linien in Abbildung 5.18 markiert sind und deren Intensität mit steigender Dotierkonzentration zunimmt. Die Intensität der mit schwarzen gestrichelten Linien markierten Banden von neutralem α -NPD nehmen dagegen mit steigender Dotierkonzentration ab, was besonders deutlich für die stärkste Bande bei 1491 cm^{-1} zu erkennen ist. Die charakteristischen Absorptionsbanden von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$, die in Abbildung 5.18 mit gestrichelten lila Linien markiert sind, treten in den Spektren der dotierten Schichten nicht auf. Die beobachteten Änderungen lassen sich wieder auf eine dotierbedingte Wechselwirkung der beiden Materialien zurückführen, wie im Folgenden gezeigt wird. Der Ladungstransfer zwischen α -NPD und $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ führt zur Bildung von α -NPD-Kationen und $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Anionen, die andere Absorptionsbanden besitzen als die beiden neutralen Molekülspezies.

5.2.7. Die dielektrische Funktion des α -NPD-Kations bei Dotierung mit $\text{Mo}(\text{tfd})_3$

Zur Bestimmung der dielektrischen Funktion des α -NPD-Kations wurde das Spektrum der am stärksten dotierten α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schicht verwendet. Mithilfe der oben ermittelten dielektrischen Funktion wurde der Anteil der neutralen α -NPD-Moleküle im Spektrum der dotierten Schicht, wie oben für $\text{CBP}:\text{Cs}_2\text{CO}_3$ beschrieben, bestimmt. Dabei wurde angenommen, dass sich keine neutralen $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Moleküle mehr in der Schicht befinden. Ein Hinweis darauf ist das Fehlen der stärksten Absorptionsbande von neutralem $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ bei 1213 cm^{-1} in den Spektren der dotierten Schichten, die in Abbildung 5.18 dargestellt sind. Diese Annahme wird von PES-Messungen an den dotierten Schichten, die in Abschnitt 5.2.9 gezeigt werden, bestätigt. Als Schichtdicke wurde der mit der Quarzwaage ermittelte Wert von $(26 \pm 1, 3)\text{ nm}$ α -NPD benutzt. Es zeigt sich, dass die Bande bei 1491 cm^{-1} als erste Bande vollständig beschrieben wird. Aus dem Fit ergibt sich ein Anteil neutraler α -NPD-Moleküle an der Gesamtanzahl der α -NPD-Moleküle von $1 - c = (92 \pm 6, 6)\%$. Die Fehlerbestimmung wurde dabei analog zu der im Fall von $\text{CBP}:\text{Cs}_2\text{CO}_3$ durchgeführt, die in Anhang A.3 dargestellt ist. Für den Anteil der α -NPD-Kationen ergibt sich also ein Wert von $c = (8 \pm 6, 6)\%$.

5.2. Dotieren von α -NPD mit $\text{Mo}(\text{tfd})_3$

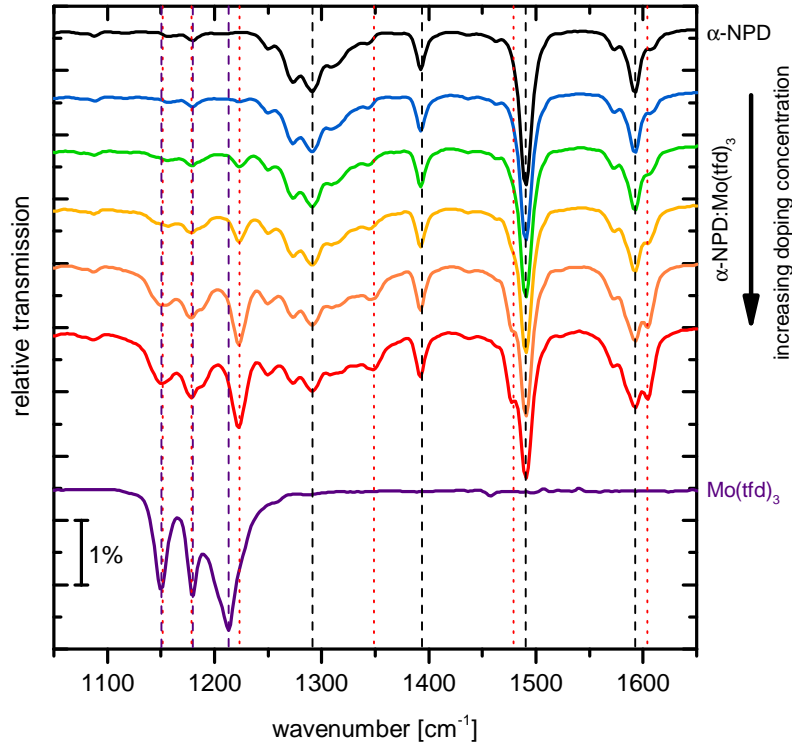


Abbildung 5.18: Experimentelle relative Transmissionsspektren von α -NPD (oben) und α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ (mitte) mit verschiedenen Dotierkonzentrationen. Alle Schichten enthalten nominell 26 nm α -NPD. Absorptionsbanden, deren Intensität mit der Dotierkonzentration zunehmen, sind mit gepunkteten Linien und Banden, deren Intensität mit der Dotierkonzentration abnimmt, sind mit gestrichelten Linien markiert. Zum Vergleich ist zusätzlich noch ein relatives Transmissionsspektrum von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ (unten) dargestellt. Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben.

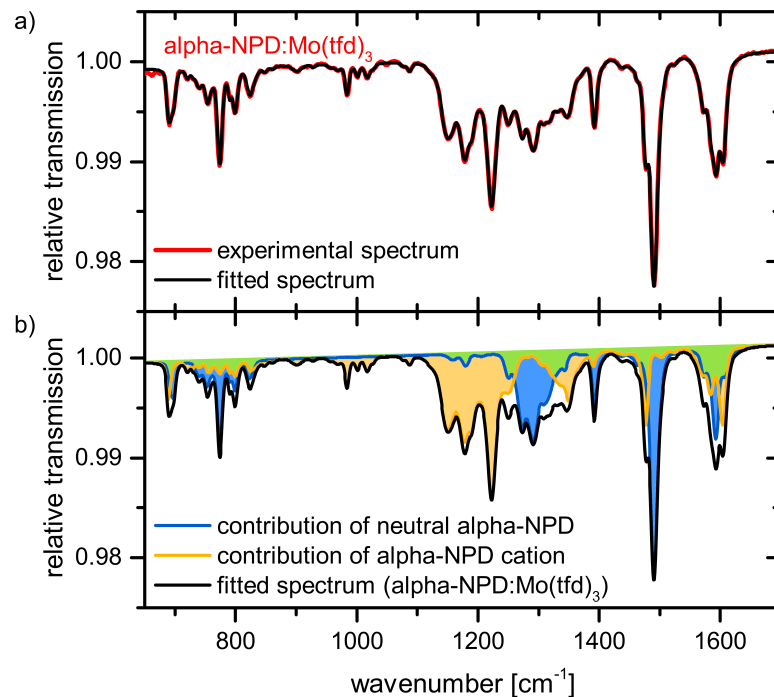


Abbildung 5.19: **a)** Experimentelles relatives Transmissionsspektrum von α -NPD:Mo(tfd)₃ (rot) und das daran angefitte Spektrum (schwarz). **b)** Beitrag der neutralen α -NPD-Moleküle (blau) und der α -NPD-Kationen (gelb) zum angefiteten Spektrum (schwarz).

Alle zusätzlich auftretenden Absorptionsbanden lassen sich dem α -NPD-Kation und dem Mo(tfd)₃-Anion zuordnen. Dabei kann zunächst nicht zwischen Absorptionsbanden der beiden Molekülspezies unterschieden werden. Daher werden im Weiteren vereinfachend alle neuen Absorptionsbanden dem α -NPD-Kation zugeschrieben und ein Modell für die dielektrische Funktion des α -NPD-Kations erstellt. Für das Modell wurde ein dielektrischer Hintergrund von $\epsilon_{\infty} = 3,0$ angenommen, der mit dem von neutralem α -NPD identisch ist. Insgesamt wurden zur Beschreibung der dielektrischen Funktion im Bereich von 650 cm⁻¹ bis 3150 cm⁻¹ 57 Brendel-Oszillatoren benötigt. Dabei wurden die Anregungsfrequenz, die Oszillatorstärke und die Gaußbreite angefitet und die Dämpfung konstant auf 4 cm⁻¹ festgehalten. In Abbildung 5.19 a) ist das experimentelle relative Transmissionsspektrum der am stärksten dotierten α -NPD:Mo(tfd)₃-Schicht und der ermittelte Fit dargestellt. Abbildung 5.19 b) zeigt den ermittelten Fit und die Beiträge der einzelnen Schichtstapel zum angefiteten Spektrum.

5.2.8. Vergleich verschiedener Modelle der dielektrischen Funktion des α -NPD-Kations

Das im vorherigen Abschnitt ermittelte Modell für die dielektrische Funktion des α -NPD-Kations, das durch Dotieren mit $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ erzeugt wurde, soll nun mit anderen Modellen des α -NPD-Kations verglichen werden. Von S. TENGELEER wurde aus dem Spektrum einer mit MoO_3 dotierten alpha-NPD-Schicht eine experimentelle dielektrische Funktion für das α -NPD-Kation bestimmt. Zusätzlich wurde für diese Arbeit eine α -NPD-Schicht mit F_4TCNQ dotiert und aus deren Spektrum ebenfalls eine experimentelle dielektrische Funktion des α -NPD-Kations erstellt. In Abbildung 5.20 sind die in SCOUT mit diesen Modellen simulierten relativen Transmissionsspektren gezeigt. Da das Modell für die Dotierung mit MoO_3 nur für den Frequenzbereich von 1250 cm^{-1} bis 1650 cm^{-1} bestimmt wurde, ist in Abbildung 5.20 dieser Frequenzbereich für den Vergleich gewählt. Die beiden Spektren der α -NPD-Kationen, die durch Dotierung mit MoO_3 bzw. $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ entstehen, stimmen im gezeigten Frequenzbereich sehr gut überein. Dies spricht für eine vergleichbare Wechselwirkung zwischen den beiden verschiedenen Dotanten und der α -NPD-Matrix. Das Spektrum des α -NPD-Kations für die Dotierung mit F_4TCNQ weicht deutlich von den anderen beiden Spektren ab. Es zeigt über den gesamten Spektralbereich deutlich schwächer ausgebildete Absorptionsbanden. Der Grund dafür könnte ein Fehler beim Erstellen des Fits sein. Da die Bestimmung und Kontrolle der Aufdampfraten in der zur Präparation benutzten Aufdampfkammer nur sehr ungenau möglich war, ist die bestimmte Schichtdicke der aufgedampften α -NPD-Schicht mit einem großen Fehler behaftet. Bei der Erstellung des Modells der dielektrischen Funktion in SCOUT geht diese Schichtdicke jedoch stark ein. Wählt man eine zu große Schichtdicke, so sind die Oszillatoren im Modell zu schwach. Wählt man dagegen eine zu kleine Schichtdicke, sind die Oszillatoren im Modell zu stark. Die Form des Spektrums bleibt dabei aber unbeeinflusst und ist weiterhin mit der Form der beiden anderen Spektren zu vergleichen. Neben der allgemein geringeren Intensität weicht auch die Form des für die Dotierung mit F_4TCNQ ermittelten Spektrums des α -NPD-Kations deutlich von den Spektren für die Dotierung mit MoO_3 bzw. $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ ab. Es zeigt sich zum Beispiel eine Verschiebung der stärksten Absorptionsbande von 1476 cm^{-1} zu 1483 cm^{-1} . Auch die Bandenformen zwischen 1550 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} unterscheiden sich stark voneinander.

Es ist zu beachten, dass im Spektrum der α -NPD: F_4TCNQ -Schicht neben den Banden der α -NPD-Kationen auch Banden von geladenen F_4TCNQ -Molekülen zum Spektrum beitragen. Deutlich sichtbar wird dieser Beitrag im Bereich um 2200 cm^{-1} . In Abbildung 5.21 sind die relativen Transmissions-

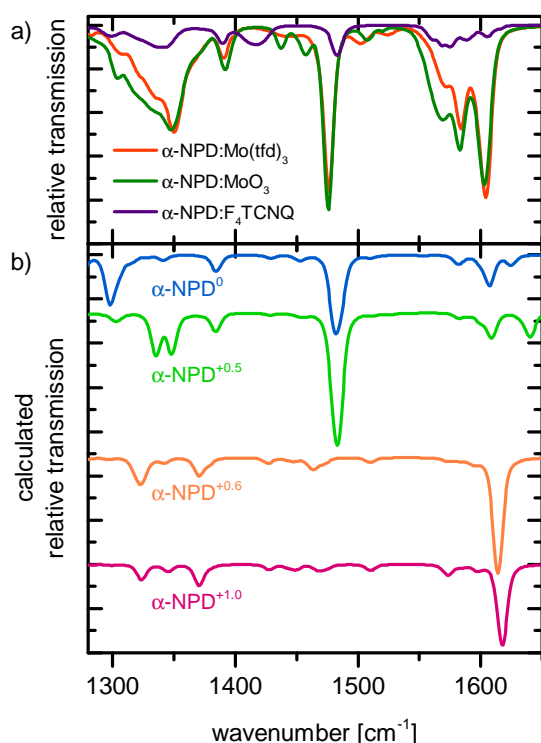


Abbildung 5.20: a) In SCOUT simulierte relative Transmissionspektren von α -NPD-Kationen bestimmt aus den Spektren von α -NPD-Schichten dotiert mit $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ (rot), MoO_3 (dunkelgrün) und F_4TCNQ (lila). b) Quantenchemisch berechnete relative Transmissionsspektren von α -NPD in verschiedenen Ladungszuständen von neutral (blau) bis einfach positiv geladen (magenta).

spektren von 25 nm α -NPD:F₄TCNQ (26 mol%), 30 nm α -NPD und 27,5 nm F₄TCNQ im Bereich von 2100 cm⁻¹ bis 2300 cm⁻¹ dargestellt. Das Spektrum von F₄TCNQ weist ein stärkeres Rauschen auf, da es mit dem weniger empfindlichen DLaTGS-Detektor gemessen wurde. Im gezeigten Frequenzbereich befindet sich ausschließlich die Absorptionsbande der C-N-Streckschwingungsmode von F₄TCNQ.

In anderen Arbeiten wurde für F₄TCNQ [104] sowohl experimentell als auch theoretisch gezeigt, dass die Position und die Intensität dieser Absorptionsbande vom Ladungszustand des Moleküls abhängt. Mit zunehmender Ladung auf dem Molekül, verschiebt sich diese Bande linear zu niedrigeren Energien [105, 106]. Daher kann durch Bestimmung der Position dieser Absorptionsbande die Menge der zusätzlichen Ladung auf dem Molekül abgeschätzt werden. Die Position der Bande für neutrales F₄TCNQ kann aus dem in Abbildung 5.21 gezeigten Spektrum für reines F₄TCNQ zu 2228 cm⁻¹ bestimmt werden. Aus anderen Messungen, zum Beispiel an ZnPc dotiert mit F₄TCNQ [107] oder am CT-System DBTTF:F₄TCNQ [108], ist bereits bekannt, dass sich diese Bande bei vollständigem Transfer eines Elektrons auf F₄TCNQ zu 2194 cm⁻¹ verschiebt. In α -NPD:F₄TCNQ findet man die Bande dagegen bei 2208 cm⁻¹, was

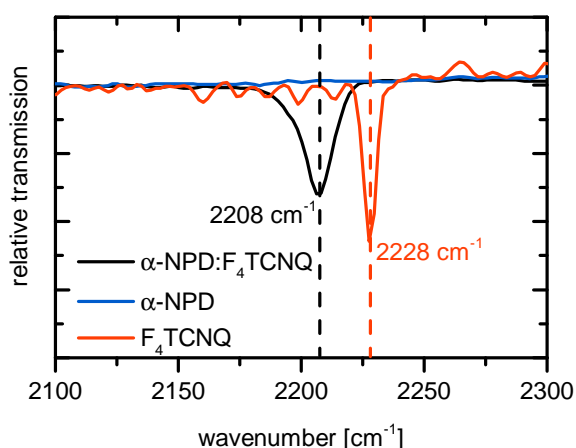


Abbildung 5.21: Experimentelle relative Transmissionspektren von α -NPD:F₄TCNQ (schwarz), α -NPD (blau) und F₄TCNQ (rot) im Bereich der C-N-Streckschwingungsmode von F₄TCNQ. Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben.

einem nicht-ganzzahligen Ladungstransfer von $Z = 0,6 e^-$ entspricht [107]. Das Auftreten von nur einer Absorptionsbande im Spektrum von α -NPD:F₄TCNQ zeigt, dass auf alle F₄TCNQ-Moleküle eine ähnliche Menge an Ladung übertragen wird. Allerdings weist die etwas größere Breite der Absorptionsbande im Spektrum der dotierten Schicht im Vergleich zur reinen F₄TCNQ-Schicht darauf hin, dass es eine Verteilung der übertragenen Ladungsmenge um den Wert $Z = 0,6 e^-$ gibt. Da die Ladung auf den F₄TCNQ-Molekülen von den geladenen α -NPD-Molekülen stammen muss, tragen also auch die α -NPD-Kationen mit $Z = -0,6 e^-$ eine partielle Ladung.

Zusätzlich zu den experimentell bestimmten Spektren der positiv geladenen α -NPD-Moleküle sind in Abbildung 5.20 b) auch quantenchemisch berechnete Spektren von neutralen, teilweise positiv geladenen und vollständig einfach positiv geladenen α -NPD-Molekülen dargestellt. Das berechnete Spektrum des α -NPD-Moleküls, das mit $Z = -0,5 e^-$ geladen ist, ähnelt stark dem berechneten Spektrum vom neutralen α -NPD-Molekül. Wohingegen das berechnete Spektrum des mit $Z = -0,6 e^-$ geladenen α -NPD stark dem berechneten Spektrum des vollständig positiv geladenen α -NPD-Moleküls ähnelt. Der Grund für diese Ähnlichkeiten liegt im Verfahren mit dem die quantenchemischen Rechnungen durchgeführt wurden. Bei jeder Rechnung muss zunächst die geometrische Struktur des Moleküls energetisch optimiert werden. Allerdings konnte diese geometrische Optimierung des α -NPD-Moleküls nur für $Z = 0 e^-$ und $Z = -1,0 e^-$ durchgeführt werden, da die Rechnungen für nicht-ganzzahlige Ladungstransferwerte divergierten. Für die Rechnungen mit einem Ladungstransferwert von $Z = -0,5 e^-$ wurde die geometrisch optimierte Struktur für $Z = 0 e^-$ und für die Rechnung mit $Z = -0,6 e^-$ die geometrisch optimierte Struktur für $Z = -1,0 e^-$ verwendet. Aus diesem Grund

ähneln sich die Spektren für $Z = 0e^-$ und $Z = -0,5e^-$ bzw. $Z = 0,6e^-$ und $Z = -1,0e^-$. Für die nicht-ganzzahligen Ladungstransferwerte kann das Ergebnis der quantenchemischen Rechnungen nicht direkt zum Vergleich herangezogen werden. Vielmehr müssen diese Rechnungen als Grenzwerte aus der jeweiligen Richtung betrachtet werden. Als tatsächliches Spektrum würde man eine lineare Superposition der Spektren der jeweils benachbarten Ladungstransferwerte erwarten⁶. Vergleicht man die experimentellen und die berechneten Spektren miteinander, so stellt man fest, dass sich keine gute Übereinstimmung erkennen lässt. Die experimentellen Spektren lassen sich keinem der berechneten Spektren zuordnen. Auch eine Linearkombination verschiedener berechneter Spektren führt nicht zu einer guten Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren.

Für α -NPD:F₄TCNQ lässt sich also, aus der Position der C-N-Schwingungs-mode bei 2208 cm⁻¹, auf einen nicht-ganzzahligen Ladungstransfer zwischen α -NPD und F₄TCNQ schließen. Diese Beobachtung weist für α -NPD:F₄TCNQ-Schichten auf die Ausbildung von CT-Komplexen gemäß dem CTC-Modell hin. Für die Dotierung mit MoO₃ bzw. Mo(tfd)₃ lässt sich aus den experimentellen Spektren der α -NPD-Kationen aufgrund ihrer Ähnlichkeit nur schließen, dass der Ladungstransfer in beiden Fällen ähnlich stark ist.

5.2.9. PES-Messungen an dotierten α -NPD:Mo(tfd)₃-Schichten

Wie bereits erwähnt, wurden neben den oben vorgestellten IR-Messungen auch PES-Messungen an den dotierten α -NPD:Mo(tfd)₃-Schichten durchgeführt. Nach der Präparation und der Messung im IR-Aufbau wurden die Proben durch das Clustertool zum PES-Aufbau geschleust (siehe Abbildung 3.1). Dort führte L. KUSKE sowohl XPS- als auch UPS-Messungen durch [109]. Mit beiden Methoden konnte der Dotiereffekt von Mo(tfd)₃ in α -NPD nachgewiesen werden.

In Abbildung 5.22 b) sind die mittels UPS gemessenen Valenzbandspektren der bei RT aufgedampften dotierten α -NPD:Mo(tfd)₃-Schichten und einer reinen α -NPD-Schicht gezeigt. Die gemessene Bindungsenergie der emittierten Photoelektronen ist relativ zum Fermi-Niveau angegeben. Für undotiertes α -NPD liegt die HOMO-Einsatzkante etwa 1,16 eV unterhalb des Fermi-Niveaus. Im Vergleich zum Spektrum der reinen Schicht, zeigen die Spektren aller dotierten Schichten eine deutliche Verschiebung der HOMO-Einsatzkante zum Fermi-Niveau. Die Verschiebung beträgt bereits für die am schwächsten dotierte

⁶Private Kommunikation mit Dr. C. Krekeler, Universität Braunschweig.

5.2. Dotieren von α -NPD mit $\text{Mo}(\text{tfd})_3$

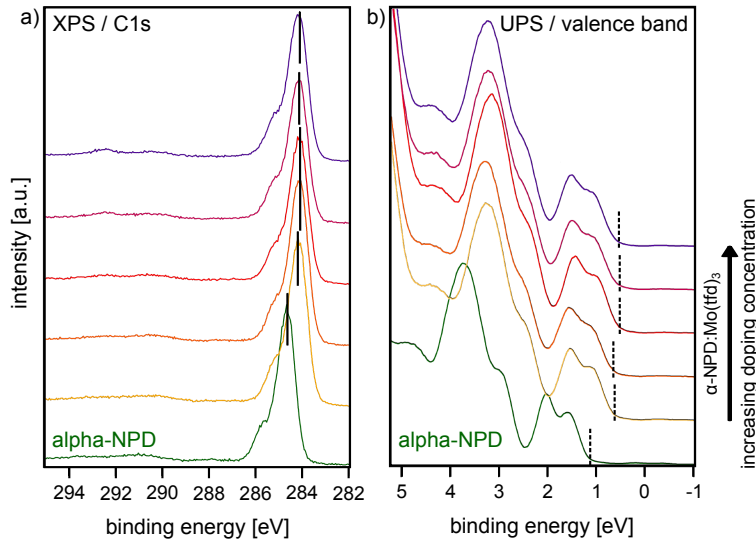


Abbildung 5.22: a) Experimentelle XPS-Spektren im Bereich der Emissionslinie des C1s-Zustandes und b) experimentelle Valenzbandspektren einer reinen α -NPD-Schicht (grün) und verschieden stark dotierter α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schichten (gelb bis lila). Alle untersuchten Schichten enthielten zwischen 26 nm und 32 nm α -NPD. Entnommen aus [109] und überarbeitet.

Schicht mehr als 0,5 eV und für die anderen Schichten zwischen 0,5 eV und 0,6 eV. Im Banddiagramm entspricht diese Verschiebung einer Absenkung des Fermi-Niveaus in Richtung HOMO, was einer p-Dotierung entspricht. Eine gleich starke Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien kann für die Emissionslinie des 1s-Zustandes von Kohlenstoff (C1s), die in Abbildung 5.22 a) gezeigt ist, und für die Emissionslinie des 1s-Zustandes von Stickstoff (N1s), gezeigt in [109], beobachtet werden. Beide Emissionslinien können neutralem α -NPD zugeordnet werden [109]. Da die angegebene Bindungsenergie auf das Fermi-Niveau bezogen ist, zeigen auch diese Verschiebungen, dass das Fermi-Niveau durch die Dotierung abgesenkt wird. Die gefundene Verschiebung des Fermi-Niveaus von etwa 0,6 eV für die stärker dotierten Schichten stimmt sehr gut mit bereits von QI ET AL. veröffentlichten Werten in Höhe von 0,57 eV überein [80].

In Abbildung 5.23 sind XPS-Messungen im Bereich der Emissionslinien des 1s-Zustandes von Fluor (F1s) und des 3d-Zustandes von Molybdän (Mo3d) für unterschiedlich stark dotierte α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schichten gezeigt. Das blaue Spektrum wurde an einer mit mehr als 50 mol% dotierten α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schicht gemessen. Die Emissionslinie des Mo3d-Zustandes spaltet aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung der d-Elektronen in ein Dublett auf. Die entspre-

chenden Komponenten der Emissionslinien sind in Abbildung 5.23 mit dem Gesamtdrehimpuls $3/2$ bzw. $5/2$ markiert. Zusätzlich zu den Emissionslinien des Molybdäns, befindet sich im Bereich der Bindungsenergie zwischen 226 eV und 228 eV noch die Emissionslinie des 2s-Zustandes von Schwefel (S2s). Diese vier Emissionslinien lassen sich alle dem $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ zuordnen, da die betreffenden Elemente nicht in α -NPD enthalten sind. Mit zunehmender Dotierkonzentration nehmen die Intensitäten dieser Emissionslinien zu. Mit Ausnahme des Spektrums der mit mehr als 50 mol% $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ dotierten α -NPD-Schicht ist in allen anderen Spektren in Abbildung 5.23 jeweils nur eine Komponente für jede Emissionslinie zu beobachten. Die Positionen dieser Komponenten sind dabei in allen Spektren identisch. Das bedeutet, dass alle $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Moleküle in den untersuchten Schichten den selben Betrag an zusätzlicher Ladung tragen. Würde es Moleküle mit verschiedener Ladung in den Schichten geben, wäre aufgrund der chemischen Verschiebung das Auftreten mehrerer Komponenten für jede Emissionslinie zu erwarten. Dieser Effekt konnte zum Beispiel bei der Dotierung von CBP mit MoO_3 beobachtet werden [66]. In Spektren dieser Schichten lagen neben den Emissionslinien von geladenem MoO_3 auch Emissionslinien von neutralem MoO_3 vor.

Für die mit mehr als 50 mol% dotierte Schicht sind in Abbildung 5.23 b) im Bereich zwischen 226 eV und 236 eV neben den drei Emissionen, die auch in den anderen Spektren zu beobachten sind, drei zusätzliche Komponenten zu erkennen. Die zusätzlichen Komponenten sind in Abbildung 5.23 b) mit gestrichelten Linien markiert und liegen bei höheren Bindungsenergien, wodurch sie einer stärker oxidierten Molekülspezies zuzuordnen sind. Aufgrund der sehr hohen Dotierkonzentration von mehr als 50 mol% ist zu erwarten, dass in dieser Schicht nicht alle $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Moleküle mit einem α -NPD-Molekül wechselwirken können und sich daher auch neutrale $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Moleküle in der Schicht befinden. Die zusätzlichen Komponenten lassen sich also neutralem $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ zuordnen. Im Vergleich dazu ist im Bereich der F1s-Linie keine zusätzliche Komponente zu beobachten. Das bedeutet, dass trotz der unterschiedlichen Ladungszustände der $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Moleküle alle Fluoratome die gleiche partielle Ladung tragen. Dies lässt sich durch zwei Überlegungen erklären. Zum Einen sind die Fluoratome aufgrund ihrer hohen Elektronegativität bereits im neutralen $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ durch die kovalente Bindung zum Kohlenstoff, die einen starken ionischen Charakter besitzt, deutlich reduziert, sodass eine zusätzliche Ladung nur wenig Einfluss auf die C-F-Bindung haben sollte. Zum Anderen würde sich die zusätzliche Ladung über alle 18 Fluoratome im $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Molekül gleichmäßig verteilen, sodass jedes nur einen kleinen Anteil der Ladung erhalten würde. Außerdem zeigt die starke Verschiebung der Emissionslinien von Molybdän und Schwefel von etwa 1 eV, dass die zusätzliche Ladung vor allem im Bereich

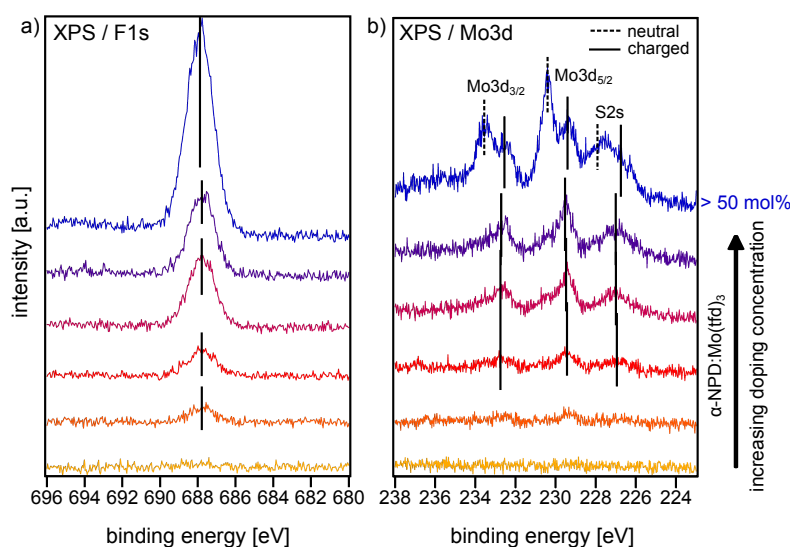


Abbildung 5.23: a) Experimentelle XPS-Spektren im Bereich der Emissionslinie des F1s-Zustandes und b) des Mo3d-Zustandes verschieden stark dotierter α -NPD:Mo(tfd)₃-Schichten (gelb bis blau). Alle untersuchten Schichten enthielten zwischen 26 nm und 32 nm α -NPD. Entnommen aus [109] und überarbeitet.

des Molybdänatoms und der Bindung zum Schwefel verteilt ist.

Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu Ergebnissen von DFT-Rechnungen, die von QI ET AL. in [80] und [110] dargestellt wurden. Dort wurde die elektronische Struktur eines neutralen $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Moleküls und eines $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Anions berechnet. Die Rechnungen zeigten, dass sich die zusätzliche Ladung im Anion hauptsächlich auf den Liganden und nicht auf dem Molybdänatom verteilt. Eine mögliche Erklärung für diese Diskrepanz, zwischen den Ergebnissen der Rechnungen und der PES-Messungen der dotierten Schichten, könnte die nicht korrekte theoretische Beschreibung der elektronischen Zustände des Molybdänatoms in der in [80] durchgeführten „Mulliken population analysis“ bzw. in [110] durchgeführten „natural population analysis“ sein.⁷

5.2.10. Die Dotiereffizienz von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ in α -NPD

Aus der oben gemachten Beobachtung, dass alle $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Moleküle in den dotierten Schichten geladen sind, lässt sich unter der Annahme, dass jedes geladene $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Molekül mit genau einem α -NPD-Molekül wechselwirkt, eine Dotiereffizienz von 100% schließen. Im Gegensatz zu der hier beobachteten

⁷Private Kommunikation mit Dr. C.Krekeler, Universität Braunschweig.

5. Ladungstransfer in dotierten organischen Halbleitern

Dotiereffizienz von 100% berichten LEE ET AL. in [98] für $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ in α -NPD von einer Ladungsträgergenerationseffizienz (*engl. charge generation efficiency*) von 3,7%. Die Ladungsträgergenerationseffizienz erhalten LEE ET AL. dabei aus dem Verhältnis der Anzahl eingebrachter Dotiermoleküle in der α -NPD-Schicht zur Anzahl der durch das Dotieren zusätzlich generierten Ladungsträger. Wobei sie die Anzahl der Ladungsträger aus Kapazitäts-Spannungs-Messungen an dotierten Schichten bestimmen. Für $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ in α -NPD zeigt sich also eine große Diskrepanz zwischen der mit IR-Spektroskopie bestimmten Dotiereffizienz und der gemessenen Ladungsträgergenerationseffizienz, wie sie auch schon für MoO_3 in CBP und α -NPD gefunden wurde [64, 96, 111]. Möglicherweise ist diese Diskrepanz auf das Haftproblem von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ in dotierten Schichten zurückzuführen. LEE ET AL. berichten in [98] zwar nicht von solchen Haftproblemen, geben aber an, dass die Dotierkonzentration über eine Kontrolle der Aufdampfraten bestimmt wurde. Da davon auszugehen ist, dass die Aufdampfraten mittels einer Quarzwaage gemessen wurden, ist es wahrscheinlich, dass die in [98] untersuchten, mit $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ dotierten α -NPD-Schichten eine Dotierkonzentration aufwiesen, die nicht mit den durch die Quarzwaage bestimmten Werten übereinstimmen. In diesem Fall hätten LEE ET AL. eine zu große Dotierkonzentration bestimmt, die zu einer zu geringen Ladungsträgergenerationseffizienz führt.

Unter der Annahme einer Dotiereffizienz von 100% in den in dieser Arbeit untersuchten Schichten, entspricht die Anzahl der geladenen α -NPD-Moleküle gerade der Gesamtanzahl der eingebrachten $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Molekülen. Damit ist es möglich die tatsächlichen Dotierkonzentrationen zu berechnen. Außerdem kann durch einen Vergleich mit den gemessenen Aufdampfraten ein Haftkoeffizient von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ in dotierten α -NPD-Schichten bestimmt werden.

5.2.11. Bestimmung des Haftkoeffizienten von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ in dotierten α -NPD-Schichten

Mit der ermittelten dielektrischen Funktion des α -NPD-Kations in α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ können die Spektren der schwächer dotierten α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schichten im Bereich von 650 cm^{-1} bis 1650 cm^{-1} angefitet werden. In Abbildung 5.24 sind die gemessenen Spektren zusammen mit den ermittelten Fits gezeigt, wobei die Farbgebung der in Abbildung 5.18 entspricht. Alle Spektren lassen sich sehr gut mit den Modellen für neutrales α -NPD und α -NPD-Kationen beschreiben. Aus den Fits erhält man den Anteil der α -NPD-Kationen c und kann damit die tatsächliche molare Dotierkonzentration $n_{\text{real}} = \frac{c}{1+c}$ berechnen.

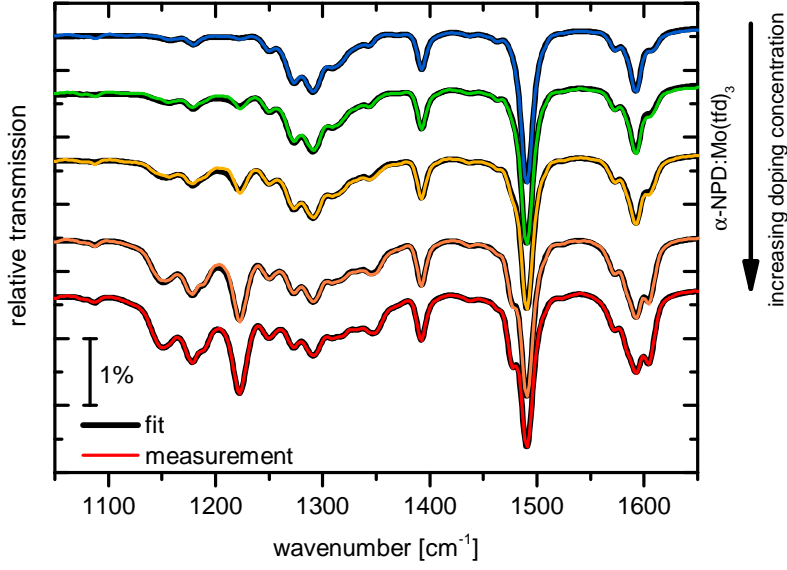


Abbildung 5.24: Experimentelle relative Transmissionsspektren von α -NPD:Mo(tfd)₃ (bunt) mit verschiedenen Dotierkonzentrationen. Alle Schichten enthalten 26 nm α -NPD. Zum Vergleich sind zusätzlich noch die durch Superposition der Spektren von neutralem und geladenem α -NPD ermittelten Fits dargestellt. Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben.

Der Haftkoeffizient Θ kann als Verhältnis der Anzahl verdampfter $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Moleküle n_{QMB} zur Anzahl der tatsächlich in der dotierten Schicht vorhandener $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Moleküle n_{real} über

$$\Theta = \left(\frac{n_{\text{real}}}{1 - n_{\text{real}}} \right) \cdot \left(\frac{n_{\text{QMB}}}{1 - n_{\text{QMB}}} \right)^{-1}$$

bestimmt werden. In Tabelle 5.6 sind die ermittelten Werte des Haftkoeffizienten gegenübergestellt. Daran zeigt sich, dass nur etwa 3% der verdampften $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Moleküle in den dotierten Schichten haften bleiben. Dieser Wert liegt nahe an der von LEE ET AL. für dieses Materialsystem bestimmten Ladungsträgergenerationseffizienz von 3,7%. Damit könnte der geringe Haftkoeffizient der $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Moleküle in den dotierten Schichten die Erklärung für die niedrige berechnete Ladungsträgergenerationseffizienz sein.

5. Ladungstransfer in dotierten organischen Halbleitern

color of spectrum in Figure 5.24	fraction of α -NPD cations c	calc. doping concentration n_{real} [mol%]	nom. doping concentration n_{QMB} [mol%]	sticking probability Θ [%]
blue	0.003	0.3 ± 0.25	9 ± 1	2.5
green	0.012	1.2 ± 0.9	27 ± 3	3.2
yellow	0.026	2.6 ± 2.1	45 ± 5	3.2
orange	0.065	6.1 ± 4.7	67 ± 7	3.2
red	0.08	7.4 ± 5.7	76 ± 7	2.9

Tabelle 5.6: Vergleich der tatsächlichen Dotierkonzentration, die aus dem Anteil c der geladenen α -NPD-Moleküle bestimmt wurde, mit der nominellen Dotierkonzentration, die mit der Quarzwaage bestimmt wurde. Der aus diesen beiden Größen berechnete Haftkoeffizient Θ ist in der rechten Spalte angegeben.

5.2.12. Einfluss der Substrattemperatur beim Aufdampfen dotierter Schichten

Um den Einfluss der Substrattemperatur beim Aufdampfen dotierter Schichten zu untersuchen, wurde eine dünne α -NPD:Mo(tfd)₃-Schicht auf ein auf 120 K gekühltes Siliziumsubstrat aufgedampft. Die Aufdampfraten wurden dabei so gewählt, dass sich eine nominelle Dotierkonzentration von $(8,4 \pm 0,8)$ mol% Mo(tfd)₃ ergibt. In Abbildung 5.25 a) sind die relativen Transmissionsspektren dieser Schicht direkt nach dem Aufdampfen bei 120 K und nach dem Aufwärmen zurück auf RT dargestellt. Beide Spektren zeigen deutliche Ähnlichkeiten zum Spektrum einer bei RT aufgedampften α -NPD:Mo(tfd)₃-Schicht, das in Abbildung 5.25 b) zusammen mit dem Spektrum von α -NPD gezeigt ist. Auch beim Bedampfen des gekühlten Substrates haben sich also CT-Komplexe gebildet.

Vergleicht man die beiden Spektren in Abbildung 5.25 a) miteinander, so wird deutlich, dass beim Erwärmen der Schicht zurück auf RT eine Veränderung stattgefunden hat. Aufgrund der unterschiedlichen Temperatur, würde man eine Verschiebung der Absorptionsbanden zu niedrigeren Energien und eine Verbreiterung der Absorptionsbanden mit gleichzeitiger Verringerung der maximalen Bandenintensität erwarten. Im Bereich zwischen 1300 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} lässt sich, entgegen den erwarteten Änderungen, eine deutliche Zunahme der Banden des α -NPD-Kations beobachten. Vor allem die stärkere Ausbildung der Schulter bei 1477 cm^{-1} ist ein Hinweis auf die Bildung zusätzlicher Kationen während des Aufwärmens. Außerdem finden auch im Bereich um 1200 cm^{-1} , wo die Absorptionsbanden von Mo(tfd)₃ zu finden sind, deutliche

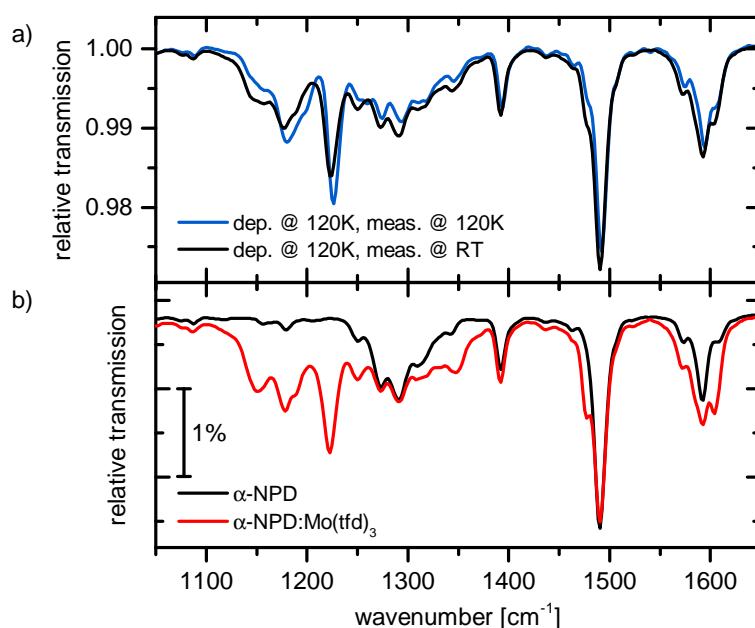


Abbildung 5.25: a) Experimentelle relative Transmissionsspektren einer α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schicht, die bei einer Substrattemperatur von 120 K aufgedampft wurde. Die Spektren wurden bei 120 K (blau) bzw. bei RT (schwarz) gemessen. b) Experimentelle relative Transmissionsspektren von α -NPD (schwarz) und α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ (rot) aufgedampft auf ein Siliziumsubstrat bei RT. Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben.

Änderungen statt. Die Absorptionsbanden bei 1226 cm^{-1} und 1180 cm^{-1} nehmen an Intensität ab, während die Bande bei 1155 cm^{-1} an Intensität zunimmt. Zwar lassen sich diese Änderungen nicht direkt der Ausbildung von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Anionen zuordnen, sie weisen jedoch auf eine Veränderung der Wechselwirkung auch für die $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Moleküle hin.

In Abbildung 5.26 sind die gleichen Spektren wie in Abbildung 5.25 a), nun aber im Bereich zwischen 2000 cm^{-1} und 7000 cm^{-1} dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Intensität der elektronischen Anregung nach dem Erwärmen auf RT zugenommen hat, was auf eine größere Anzahl an CT-Komplexen schließen lässt.

Um auszuschließen, dass es sich bei den beobachteten Effekten um reversible temperaturbedingte Effekte handelt, wurde die Probe erneut auf 120 K abgekühlt und anschließend vermessen. Die so erhaltenen relativen Transmissionsspektren sind in Anhang A.7 in Abbildung A.6 dargestellt. Bis auf die zu erwartende Abnahme der Halbwertsbreite der Absorptionsbanden zeigten sich beim erneuten Abkühlen der Probe keine weiteren, signifikanten spektralen

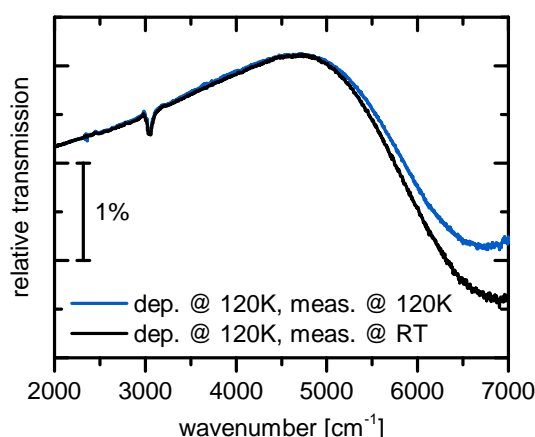


Abbildung 5.26: Experimentelle relative Transmissionsspektren einer α -NPD:Mo(tfd)₃-Schicht, die bei einer Substrattemperatur von 120 K aufgedampft wurde. Die Spektren wurden bei 120 K (blau) bzw. bei RT (schwarz) gemessen und sind vertikal gegeneinander verschoben.

Änderungen. Damit wird deutlich, dass es sich bei den spektralen Änderungen in Abbildung 5.25 um irreversible Effekte handelt.

Die beobachteten Veränderungen, also die deutliche Zunahme der Anzahl der α -NPD-Kationen und eine Veränderung der Wechselwirkung für die Mo(tfd)₃-Moleküle, lassen sich mit einer morphologischen Umordnung der Moleküle in der Schicht während des Aufwärmens erklären. Durch die zugeführte Energie können sich die Moleküle so zueinander ausrichten, dass sich neue CT-Komplexe aufgrund der Überlappung der beteiligten Molekülorbitale bilden.

Aus dem Spektrum der auf ein kaltes Siliziumsubstrat aufgedampften α -NPD:Mo(tfd)₃-Schicht, das bei RT gemessen wurde, lässt sich außerdem noch der Haftkoeffizient bestimmen. In Anhang A.6 in Abbildung A.5 ist das gemessene Spektrum und das daran im Bereich zwischen 1300 cm⁻¹ und 1650 cm⁻¹ angefügte Spektrum dargestellt. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung beider Spektren und es ergibt sich ein Anteil der α -NPD-Kationen von 5,2%. Mit einem Wert für die mit der Quarzwaage bestimmten Dotierkonzentration von $(8,4 \pm 0,8)$ mol%, ergibt sich ein Haftkoeffizient von 57%. Das bedeutet, dass etwas mehr als die Hälfte aller verdampften Mo(tfd)₃-Moleküle in der Schicht haften bleiben und dabei ein geladenes α -NPD-Molekül bilden. Damit ist der Haftkoeffizient der Mo(tfd)₃-Moleküle beim Co-Verdampfen mit α -NPD auf ein gekühltes Substrat etwa zwanzig mal größer als beim Aufdampfen auf ein Substrat bei RT.

5.3. Vergleich der n-Dotierung von CBP und der p-Dotierung von α -NPD

Die untersuchten Materialsysteme zeigen in ihren Eigenschaften und deren theoretischer Beschreibung sowohl Gemeinsamkeiten als auch Unterschiede.

Gemeinsam haben die n-Dotierung von CBP mit Cs_2CO_3 und die p-Dotierung von α -NPD mit $\text{Mo}(\text{tfd})_3$, dass bereits ein relativ kleiner Stoffmengenanteil von wenigen mol% ausreicht, um die Leitfähigkeit in dotierten Schichten, im Vergleich zu reinen Schichten, zu erhöhen [13, 110]. Ein Grund dafür ist die hohe Dotiereffizienz beider Dotiermaterialien. Diese positive Eigenschaft, in Hinblick auf die Anwendung beider Materialien in organischen Halbleiterbauelementen, wird allerdings sowohl durch die beobachtete Zersetzung des Cs_2CO_3 während des Verdampfens als auch durch das schlechte Haftverhalten von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ relativiert.

Die gute Übereinstimmung der experimentellen dielektrischen Funktion von negativ geladenem CBP mit dem Ergebnis von quantenchemischen Rechnungen für das CBP-Anion lässt auf einen vollständigen Transfer eines Elektrons vom Dotanten auf die Matrix schließen. Dies entspricht der Beschreibung des Ladungstransfers im ICT-Modell.

Dahingegen zeigt die Ausbildung einer neuen breiten Absorptionsbande in den Spektren der dotierten α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schichten, dass dort neue elektronische Anregungen möglich sind. Ein Vergleich mit Spektren von α -NPD-Schichten, die mit anderen Akzeptoren dotiert sind, zeigt außerdem, dass die Anregungsenergie dieser neuen Absorptionsbande mit dem Dotanten variiert. Für die Dotierung von α -NPD mit F_4TCNQ kann aus der Position der elektronischen Absorptionsbande auf die Ausbildung von CT-Komplexen geschlossen werden. Zusätzlich wurden Hinweise auf einen nicht-ganzzahligen Ladungstransfer zwischen F_4TCNQ und α -NPD gefunden, was sich mit dem CTC-Modell erklären lässt. Das Auftreten der Absorptionsbande in den Spektren der dotierten α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ - und α -NPD: MoO_3 -Schichten kann jedoch nicht eindeutig erklärt werden. Sowohl eine Anregung innerhalb gebildeter CT-Komplexen als auch eine Anregung im α -NPD-Kation sind mögliche Ursachen dieser Absorptionsbande.

6. Ladungstransfer an Grenzflächen organischer Halbleiter

Um Ladungsträger effektiv in organische Schichten injizieren bzw. extrahieren zu können, muss die Austrittsarbeit der Elektrode in etwa der Bindungsenergie des jeweiligen Ladungsträgertransportniveaus der organischen Schicht entsprechen. Viele der standardmäßig in organischen Bauteilen verwendeten Anodenmaterialien, wie Gold oder Silber, weisen aber eine zu geringe Austrittsarbeit auf, um Löcher effektiv in Lochtransportmaterialien wie CBP oder α -NPD zu injizieren. Daher werden dünne MoO_3 -Schichten häufig als energetische Anpassungsschicht zwischen Anode und Lochtransportschicht verwendet. Die sehr hohe Austrittsarbeit der aufgedampften MoO_3 -Schicht führt zu einer Absenkung der Austrittsarbeit der Elektrode und damit zu einer Verringerung der Lochinjektionsbarriere zwischen Anode und Lochtransportschicht. Zudem kann eine Wechselwirkung zwischen dem MoO_3 und der organischen Schicht stattfinden. So kann an diesen Grenzflächen die Anpassung der Fermienergie, wie sie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben wird, zu einem Ladungstransfer führen. Bei organischen Halbleitern entstehen dadurch positiv bzw. negativ geladene Moleküle, die mit IR-Spektroskopie nachgewiesen werden können. Die Grenzfläche zwischen MoO_3 und CBP ist ein typisches Beispiel für solch eine Grenzfläche in organischen Bauelementen und wurde daher in dieser Arbeit untersucht.

Anhand der unterschiedlichen Schwingungsspektren von neutralen und positiv geladenen CBP-Molekülen wird in diesem Kapitel ein Ladungstransfer an der Grenzfläche zwischen MoO_3 und CBP identifiziert. Eine quantitative Auswertung der Spektren erlaubt es die Anzahl gebildeter Kationen in Abhängigkeit der CBP-Schichtdicke zu bestimmen. Dieser Zusammenhang wird mit Hilfe des in Abschnitt 2.2.3 vorgestellten Modells zur mathematischen Beschreibung der Ausbildung einer Raumladungszone mit den Ergebnissen von PES-Messungen verglichen. Der Vergleich des Schwingungsspektrums von CBP-Kationen in dotierten Schichten mit dem von CBP-Kationen an Grenz-

flächen zeigt, dass sich die beiden Kationen voneinander unterscheiden. Auch der Einfluss der Depositionsabfolge auf die Eigenschaften der Grenzfläche wird untersucht. Im Folgenden wird die Abkürzung $\text{MoO}_3 \backslash \text{CBP}$ für die Grenzfläche, die sich ausbildet wenn CBP auf MoO_3 gedampft wird, und analog dazu $\text{CBP} \backslash \text{MoO}_3$ für die umgedrehte Depositionsabfolge verwendet. Zum Schluss wird auf die Grenzfläche zwischen α -NPD und MoO_3 eingegangen.

6.1. Die $\text{MoO}_3 \backslash \text{CBP}$ Grenzfläche

Zur Untersuchung der $\text{MoO}_3 \backslash \text{CBP}$ Grenzfläche wurden in der Messkammer des IR-Aufbaus MoO_3 -Schichten unterschiedlicher Dicke auf Siliziumsubstrate aufgedampft. Anschließend wurde jeweils eine mindestens 10 nm dicke CBP-Schicht auf die MoO_3 -Schichten aufgedampft. Dabei wurden jeweils während den Aufdampfvorgängen kontinuierlich IR-Spektren gemessen.

6.1.1. Das IR-Spektrum von MoO_3

Es ist bekannt, dass sich beim thermischen Aufdampfen von MoO_3 amorphe Schichten ausbilden [112]. Außerdem konnte von LIN ET AL. gezeigt werden, dass die stöchiometrische Zusammensetzung von aufgedampften MoO_3 -Schichten von der gewählten Aufdampftemperatur abhängt [113]. In dieser Arbeit wurde MoO_3 bei etwa 570 °C verdampft. In Abbildung 6.1 ist das relative Transmissionsspektrum einer 48 nm dicken MoO_3 -Schicht auf Silizium im Bereich zwischen 525 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} gezeigt. Es zeigt eine sehr breite Absorptionsbande unterhalb von 970 cm^{-1} und eine schwache Schulter bei 989 cm^{-1} , während oberhalb von 1000 cm^{-1} keine weitere Absorptionsbande auftritt. Durch Vergleich von quantenchemischen Rechnungen an Mo_xO_y -Clustern unterschiedlicher Größe und stöchiometrischer Zusammensetzung mit gemessenen IR-Spektren einer dünnen MoO_3 -Schicht auf Silizium konnte T. GLASER in [64] die auftretenden Absorptionsbanden verschiedenen Schwingungen zuordnen. Die schwache Schulter bei 989 cm^{-1} ist demnach auf eine Streckerschwingung der doppeltgebundenen Sauerstoffatome am Rand der Cluster, wie sie in Abbildung 6.2 für einen Mo_3O_9 -Cluster gezeigt ist, zurückzuführen. Dagegen stammt die breite Absorptionsbande unterhalb von 970 cm^{-1} von Schwingungen der Mo-O-Mo-Brücken, die ebenfalls in Abbildung 6.2 für einen Mo_3O_9 -Cluster beispielhaft dargestellt ist. Die starke Verbreiterung dieser Absorptionsbande führt T. GLASER auf das Auftreten verschiedener Clustergrößen und -stöchiometrien zurück [64].

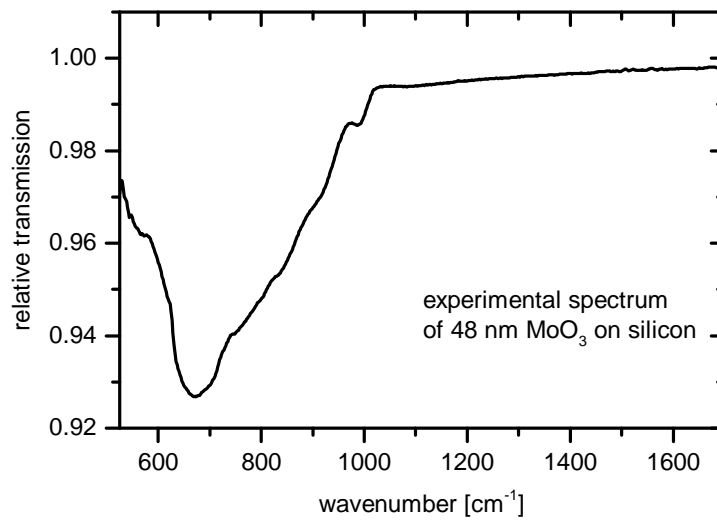


Abbildung 6.1: Experimentelles relatives Transmissionsspektrum von 48 nm MoO_3 auf Silizium.

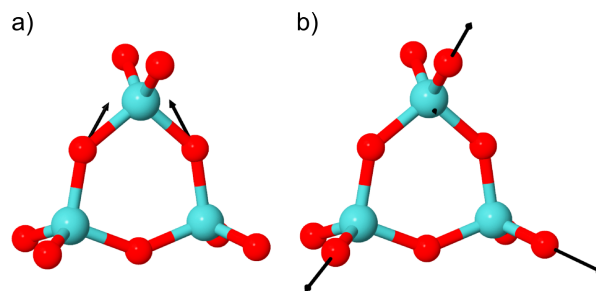


Abbildung 6.2: Darstellung der berechneten Schwingungen **a)** der Mo-O-Mo-Brücken und **b)** der doppeltgebundenen Sauerstoffe in einem Mo_3O_9 -Cluster. Die zugrundeliegenden DFT-Rechnungen wurden von B. LUNKENHEIMER durchgeführt. Abbildungen entnommen aus [64] und überarbeitet.

Anhand des in Abbildung 6.1 gezeigten Spektrums wurde mit SCOUT ein Modell der dielektrischen Funktion von MoO_3 erstellt. Als dielektrischer Hintergrund wurde ein Wert von 3,1 verwendet, der von J. TROLLMANN mit IR-Ellipsometermessungen bestimmt wurde [64]. Das Modell für MoO_3 enthält insgesamt 10 Brendel-Oszillatoren. Mit dieser experimentell bestimmten dielektrischen Funktion wurden die Schichtdicken aller weiteren MoO_3 -Schichten durch Anfitzen der relativen Transmissionsspektren ermittelt.

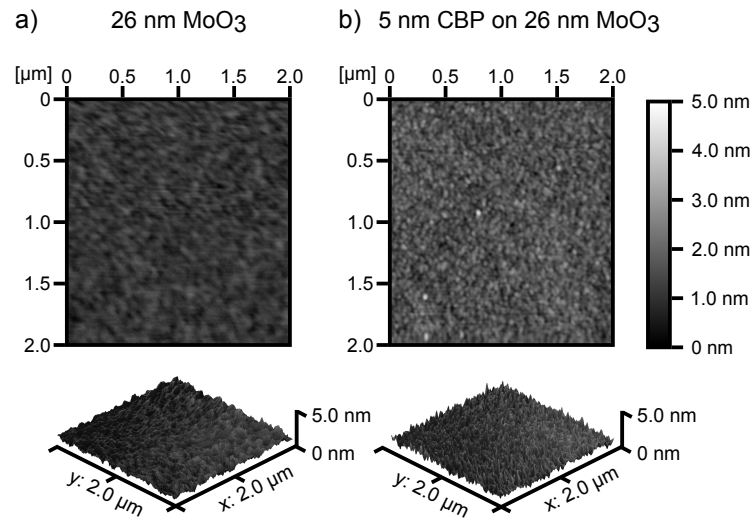


Abbildung 6.3: a) AFM-Aufnahme einer 26 nm dicken MoO₃-Schicht auf Silizium. b) AFM-Aufnahme einer 5 nm dicken CBP-Schicht auf einer 26 nm dicken MoO₃-Schicht auf Silizium.

6.1.2. Die Oberflächenrauheit von MoO₃ auf Silizium und von CBP auf MoO₃

Die Oberflächenrauheit kann einen Einfluss auf die Ausbildung einer homogenen Grenzfläche zwischen zwei Materialien besitzen. Um die Rauheit einer MoO₃-Schicht auf Silizium und einer CBP-Schicht auf MoO₃ zu untersuchen, wurden entsprechende Proben präpariert und direkt nach dem Ausschleusen aus der UHV-Kammer mit einem Rasterkraftmikroskop (*engl. atomic force microscope*, AFM) von M. SCHERER¹ vermessen. Die MoO₃-Schichten waren jeweils 26 nm dick und die CBP-Schicht hatte eine Dicke von 5 nm. In Abbildung 6.3 sind die erhaltenen AFM-Aufnahmen gezeigt. Beide Aufnahmen zeigen sehr glatte Oberflächen mit Höhenvariationen von nur wenigen Nanometern. Eine Auswertung der AFM-Aufnahmen ergab niedrige quadratische Rauheiten (*engl. „root-mean-square“, RMS-Wert*) von 0,27 nm für die reine MoO₃-Schicht und 0,39 nm für 5 nm CBP auf MoO₃. Das zeigt, dass die Oberfläche der CBP-Schicht zwar etwas rauer ist als die der reinen MoO₃-Schicht, aber trotzdem eine homogene Bedeckung von MoO₃ mit CBP gegeben ist. Aus diesem Grund wird im Folgenden von einem gleichmäßigen Schichtwachstum der CBP-Moleküle auf MoO₃ ausgegangen.

¹Michael Scherer, Institut für Hochfrequenztechnik, Technische Universität Braunschweig und InnovationLab, Heidelberg.

6.1.3. Das IR-Spektrum von CBP auf 100 nm MoO_3 im MIR Bereich

Um die Grenzfläche $\text{MoO}_3 \backslash \text{CBP}$ zu untersuchen wurden zunächst 100 nm MoO_3 auf ein Siliziumsubstrat aufgedampft. Anschließend wurde CBP mit einer Rate von $2,5 \text{ \AA}/\text{min}$ auf die MoO_3 -Schicht gedampft und während des Aufdampfens kontinuierlich IR-Spektren gemessen. Als Referenzmessung wurde eine Messung der MoO_3 -Schicht verwendet, die kurz vor dem Bedampfen mit CBP gemessen wurde. Daher treten nur Absorptionsbanden aufgrund der zusätzlich aufgedampften CBP-Moleküle in diesen Spektren auf. In Abbildung 6.4 b) sind relative Transmissionsspektren für verschiedene CBP-Schichtdicken auf 100 nm MoO_3 im Bereich zwischen 1050 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} gezeigt.

Wird CBP auf MoO_3 aufgedampft erscheinen im gezeigten Frequenzbereich für dünne CBP-Schichten mehrere Absorptionsbanden im Spektrum. Diese nehmen mit zunehmender Schichtdicke bis etwa 3,7 nm CBP an Intensität zu. In den Spektren dickerer Schichten von mehr als 3,7 nm CBP geht die Intensität dieser Banden in Sättigung. Es erscheinen jedoch neue Banden, die mit zunehmender Schichtdicke stärker werden. Besonders deutlich sichtbar ist dieser Verlauf für die bis 3,7 nm stärkste Bande bei 1580 cm^{-1} und die neu auftretende Bande bei 1603 cm^{-1} . Im Spektrum der 8,3 nm dicken CBP-Schicht dominieren die neu auftretenden Banden das Spektrum.

Um die verschiedenen Banden zuordnen zu können, sind zum Vergleich die in SCOUT simulierten Transmissionsspektren von neutralem und positiv geladenem CBP in Abbildung 6.4 a) dargestellt. Für die Simulation wurden die experimentell bestimmten dielektrischen Funktionen verwendet, die T. GLASER in [64] erstellt hat. Das Modell für positiv geladenes CBP wurde anhand des Spektrums einer mit MoO_3 dotierten CBP-Schicht ermittelt. Die in diesem Frequenzbereich stärksten Banden von neutralem CBP sind mit vertikalen Linien markiert. Für dickere Schichten entsprechen die dominierenden Banden den markierten Banden für neutrales CBP. Die Spektren für dünnere CBP-Schichten auf MoO_3 stimmen dagegen in Position und relativer Intensität der Absorptionsbanden mit dem simulierten Spektrum für positiv geladenes CBP überein.

An der Grenzfläche zwischen CBP und MoO_3 findet also ein Ladungstransfer statt, der zur Bildung von CBP-Kationen direkt an der Grenzfläche führt. Ab einer bestimmten CBP-Schichtdicke werden keine weiteren Ladungen transferiert, sodass für dickere Schichten nur noch die Banden neutraler CBP-Moleküle an Intensität zunehmen.

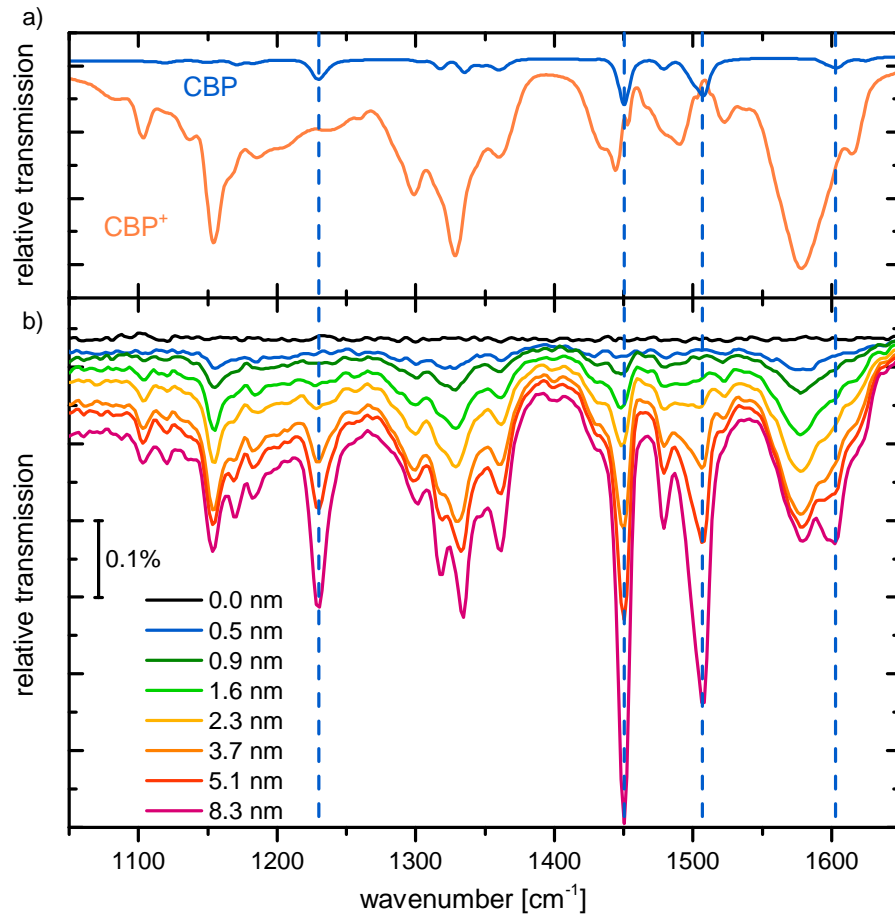


Abbildung 6.4: a) In SCOUT simulierte relative Transmissionsspektren von neutralem CBP (blau) und positiv geladenem CBP (orange). Für die Simulation wurden die experimentell bestimmten dielektrischen Funktionen verwendet, die von T. GLASER in [64] erstellt wurden. b) Experimentelle relative Transmissionsspektren verschiedener CBP-Schichtdicken auf MoO₃. Die Absorptionsbanden von neutralem CBP sind mit blauen gestrichelten Linien markiert. Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben.

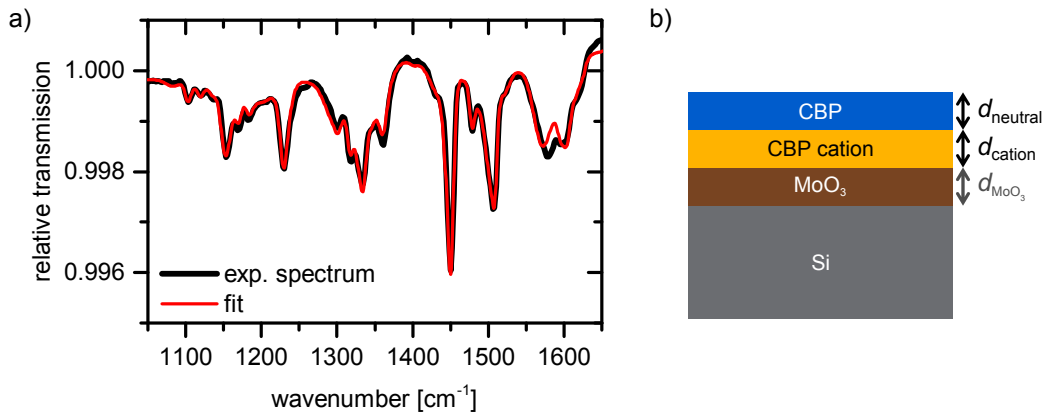


Abbildung 6.5: a) Experimentelles relatives Transmissionsspektrum einer dünnen CBP-Schicht auf MoO_3 (schwarz) und das daran angefitte Spektrum (rot). b) Darstellung des in SCOUT verwendeten Schichtstapels.

6.1.4. Die dielektrische Funktion des CBP-Kations an der Grenzfläche zu MoO_3

Aufgrund der guten qualitativen Übereinstimmung zwischen den gemessenen IR-Spektren der Grenzfläche und den mit den Modellen für geladenes und neutrales CBP simulierten IR-Spektren wurde SCOUT verwendet um die Spektren anzufitten. Dazu wurde der in Abbildung 6.5 b) dargestellte Schichtstapel in SCOUT definiert. Für Silizium und MoO_3 wurden die beiden oben vorgestellten Modelle verwendet. Die beiden CBP-Schichten wurden durch die Modelle für neutrales und geladenes CBP von T. GLASER beschrieben.

Zunächst wurde das Spektrum einer reinen MoO_3 -Schicht vor dem Bedampfen mit CBP angefitte, um die exakte MoO_3 -Schichtdicke von $d_{\text{MoO}_3} = 100 \text{ nm}$ zu erhalten. Dieser Wert wurde im weiteren konstant gehalten und nur die beiden CBP-Schichtdicken d_{cation} und d_{neutral} als Fitparameter freigegeben. Die beiden CBP-Schichtdicken sind dabei als nominelle Schichtdicken zu betrachten, da nicht von einer klaren Trennung der beiden CBP-Spezies ausgegangen werden kann. Vielmehr ist eine Durchmischung der geladenen CBP-Moleküle in einer Matrix aus neutralen Molekülen im Sinne einer Raumladungszone zu erwarten.

Zum Anfitte wurde das Spektrum ausgewählt, bei dem die CBP-Schicht laut Quarzwaage $6,7 \text{ nm}$ dick sein sollte, da ab dieser Schichtdicke die Anzahl der CBP-Kationen sicher nicht mehr ansteigt, aber gleichzeitig die Banden von neutralem CBP noch nicht zu dominant sind. In Abbildung 6.5 a) ist das ausgewählte Spektrum in schwarz und der erhaltene Fit in rot im Bereich zwischen 1050 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} gezeigt. Die größte Abweichung zwischen

den beiden Spektren zeigt sich im Bereich der stärksten Absorptionsbande des CBP-Kations bei etwa 1580 cm^{-1} . Im Vergleich zum gemessenen Spektrum liegt die Bande im angefitteten Spektrum bei 1571 cm^{-1} und damit leicht zu niedrigeren Energien hin verschoben.

Als Fitparameter ergeben sich $d_{\text{cation}} = 0,64\text{ nm}$ und $d_{\text{neutral}} = 5,26\text{ nm}$, womit sich als Gesamtschichtdicke $d_{\text{gesamt}} = 5,9\text{ nm}$ ergibt. Dieser Wert ist etwas kleiner als von der Quarzwaage vorausgesagt, was möglicherweise darauf hinweist, dass nicht alle verdampften CBP-Moleküle auf der MoO_3 -Oberfläche haften bleiben. Dieser Effekt konnte für alle durchgeführten Grenzflächenexperimente beobachtet werden, weshalb stets die durch Anfitten erhaltenen Schichtdicken angegeben sind.

Da sich geringe, aber dennoch signifikante Abweichungen zwischen dem angefitteten und dem gemessenen Spektrum im Bereich der Absorptionsbanden des CBP-Kations zeigten, wurde ein neues Modell der dielektrischen Funktion des CBP-Kations erstellt. Dabei wurden die zuvor ermittelten Schichtdicken festgehalten und nur das Oszillatormodell des CBP-Kations angepasst. In Abbildung 6.6 a) ist das Ergebnis dieses Anpassungsprozesses gezeigt.

Um die beiden erhaltenen dielektrischen Funktionen des CBP-Kations, die aus dem Spektrum einer dotierten CBP: MoO_3 -Schicht und dem Spektrum einer MoO_3 \CBP Grenzfläche ermittelt wurden, vergleichen zu können, wurden mit SCOUT relative Transmissionsspektren dünner Schichten der beiden CBP-Kation-Spezies auf Silizium simuliert und in Abbildung 6.6 b) zusammen aufgetragen. Die beiden Spektren unterscheiden sich nur wenig, wobei der größte Unterschied im Bereich der stärksten Bande um 1575 cm^{-1} zu finden ist. Die Ursache für die beobachteten Unterschiede liegt möglicherweise im Mechanismus des Ladungstransfers, der in beiden Fällen unterschiedlich ist. In dotierten CBP-Schichten werden die meisten CBP-Kationen in CT-Komplexen gebildet [64]. Innerhalb dieser CT-Komplexe sind die transferierten Ladungen noch stark aneinander gebunden und tragen nicht zur Erhöhung der Leitfähigkeit bei. Ein Vergleich der Anzahl der gebildeten Kationen in dotierten Schichten, die mit IR-Spektroskopie ermittelt wurde, mit der Anzahl der durch die Dotierung generierten freien Ladungsträger, welche mittels Kelvinsondenmessungen bestimmt wurden [77], zeigt, dass nur etwa 17% der geladenen CBP-Moleküle eine freie Ladung tragen [64]. An der Grenzfläche ist dagegen die Bildung von CT-Komplexen ab der zweiten Monolage der CBP-Moleküle ausgeschlossen, da nur die erste Lage überhaupt mit den MoO_3 -Clustern direkt wechselwirken und CT-Komplexe bilden kann. In der ausgebildeten Raumladungszone sind dagegen ausschließlich geladene CBP-Moleküle zu erwarten, die eine freie Ladung tragen, da der Ladungstransfer langreichweitig durch eine energetische Anpassung stattfindet. Im Folgenden werden die beiden

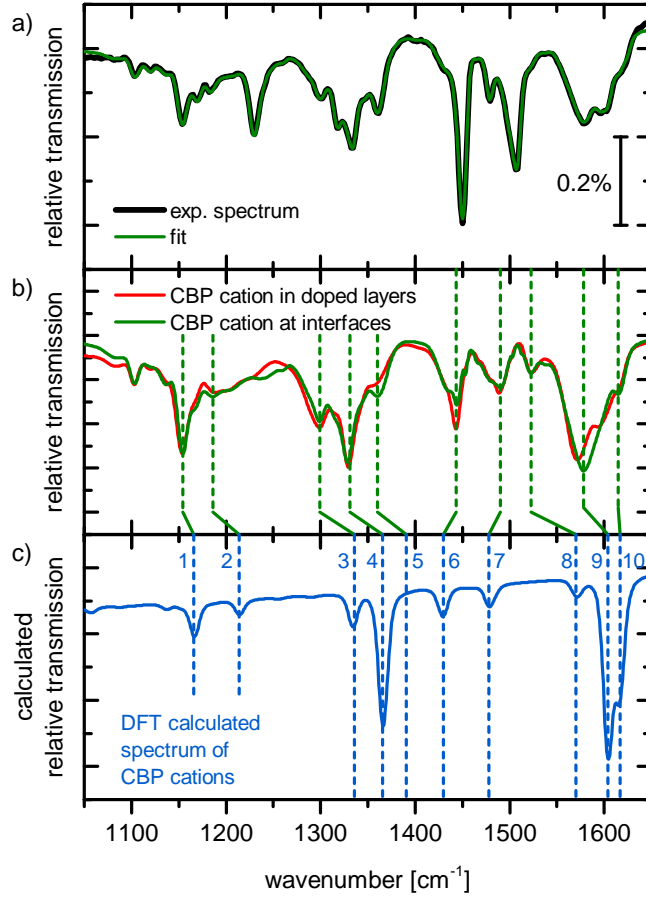


Abbildung 6.6: a) Experimentelles relatives Transmissionsspektrum einer 6 nm dicken CBP-Schicht auf 100 nm MoO_3 (schwarz) und das daran angepasste Spektrum (grün). b) Simulierte relative Transmissionsspektren dünner Schichten des CT-Komplex-Kations (rot), ermittelt aus dem Spektrum einer dotierten Schicht, und des freien CBP-Kations (grün), ermittelt aus dem Spektrum einer $\text{MoO}_3 \backslash \text{CBP}$ Grenzfläche. c) Quantenchemisch berechnetes relatives Transmissionsspektrum des CBP-Kations auf Silizium. Die experimentellen Absorptionsbanden sind mit gestrichelten Linien den quantenchemisch berechneten Vibrationsmoden zugeordnet (siehe Tabelle 6.1).

Arten von Kationen unterschiedlich benannt. Das CBP-Kation, das sich in dotierten Schichten bildet, wird CT-Komplex-Kation das CBP-Kation, das sich in Raumladungszonen an Grenzflächen zu MoO_3 ausbildet, freies CBP-Kation genannt.

In Abbildung 6.6 c) ist zusätzlich noch das quantenchemisch berechnete Spektrum des CBP-Kations gezeigt. Die stärksten gemessenen Absorptionsbanden lassen sich den berechneten Schwingungsmoden zuordnen. Die Zuordnungen sind in Abbildung 6.6 durch vertikale gestrichelte Linien dargestellt. Eine Liste der stärksten experimentellen Absorptionsbanden in den Spektren der beiden CBP-Kation-Spezies und die zugeordneten berechneten Schwingungsmoden zusammen mit den jeweils dominanten atomaren Verschiebungen findet sich in Tabelle 6.1. Die Zuordnung entspricht der Zuordnung, wie sie T. GLASER bereits in [64] durchgeführt hat. Die größte Abweichung zwischen Messung und Rechnung findet sich mit 47 cm^{-1} für Schwingung 8. Die Übereinstimmung der Positionen und relativen Intensitäten zwischen experimentellem und im berechnetem Spektrum ist insgesamt schlechter als im Fall für neutrales CBP aus [64] oder das CBP-Anion aus Abschnitt 5.1, aber trotzdem noch zufriedenstellend. Mit diesem neu erstellten Modell für die dielektrische Funktion des CBP-Kations an Grenzflächen zu MoO_3 lassen sich gemessenen Spektren für andere Schichtdicken auch quantitativ auswerten.

6.1.5. Quantifizierung der CBP-Kationen an der $\text{MoO}_3\backslash\text{CBP}$ Grenzfläche

Um die Bildung der CBP-Kationen an der Grenzfläche in Abhängigkeit der CBP-Schichtdicke quantitativ auszuwerten, wurden die Spektren der unterschiedlichen Schichtdicken, die während des Aufdampfvorganges gemessen wurden, in SCOUT angefitet. Der dabei verwendete Schichtstapel entspricht dem in Abbildung 6.5. Als Fitparameter wurden die Schichtdicken d_{neutral} und d_{cation} freigegeben. Die Gesamtdicke der CBP-Schicht ergibt sich durch die Addition der beiden Schichtdicken. In Abbildung 6.7 sind ausgewählte experimentelle und daran angefitete Spektren im Bereich zwischen 1050 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} gezeigt. Die aus den Fits erhaltenen Schichtdicken d_{cation} und d_{neutral} sowie die Gesamtschichtdicke $d_{\text{CBP,total}}$ sind in Abbildung 6.7 angegeben. Alle vier gezeigten Spektren lassen sich sehr gut mit den Modellen für neutrales CBP und freie CBP-Kationen anfiten.

Der oben dargestellte Fitprozess wurde für alle Spektren, die während des Aufdampfvorganges gemessen wurden, durchgeführt. Die durch die Fits erhaltenen Werte für die nominelle Schichtdicke der Kationen d_{caion} sind in Abbildung

Mode number in Figure 5.12	Measured wavenumber free cation [cm ⁻¹]	Measured wavenumber CT-Complex cation [cm ⁻¹]	DFT calc. wavenumber [cm ⁻¹]	Assigned vibrations
1	1154	1153	1166	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$
2	1186	1188	1214	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$
3	1299	1298	1336	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}, \nu(\text{C-N})$
4	1329	1329	1366	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip,c}}, \nu(\text{C-C})_{\text{c}}$
5	1360	1357	1391	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip,b}}, \nu(\text{C-C})_{\text{b}}$
6	1444	1443	1430	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}, \nu(\text{C-N})$
7	1490	1489	1478	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$
8	1523	1523	1570	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip,c}}, \nu(\text{C-C})_{\text{c}}$
9	1578	1571	1604	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}, \nu(\text{C-C})$
10	1615	1594	1617	$\nu(\text{C-C}), \delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$

Tabelle 6.1: Zuordnung der stärksten experimentellen und berechneten Absorptionsbanden des CBP-Kations. Die Nummerierung der Moden entspricht der in Abbildung 6.6. Zusätzlich sind in Klammern noch die entsprechenden Positionen der Absorptionsbanden des CBP-Kations in mit MoO_3 dotierten Schichten aus [64] angegeben. Zu den berechneten Positionen sind außerdem noch die jeweils dominanten atomaren Verschiebungen, ebenfalls wie in [64], aufgelistet. Die Nomenklatur der Indizes entspricht der in Tabelle 5.1.

6.8 gegen die erhaltene Gesamtschichtdicke $d_{\text{CBP,total}}$ im Bereich von 0 nm bis 5 nm aufgetragen. Die schwarz eingetragenen Fehlerbalken ergeben sich aus dem Oszillatorstärken der im Fit verwendeten dielektrischen Funktionen und der Ungenauigkeit des Fitprozesses selbst. Die Ungenauigkeit des Fitprozesses wurde durch subjektive Anpassung der Fitparameter in vertretbaren Grenzen ermittelt. Für die Oszillatorstärken in der dielektrische Funktion des neutralen CBP-Moleküls bzw. des CBP-Kations wurden relative Fehler von 5% bzw. 28% angenommen [64].

Bei den Fehlern der Oszillatorstärken in den dielektrischen Funktionen handelt es sich um systematische Fehler, die sich auf alle Messpunkte in gleicher Weise auswirken. Eine eventuelle Ungenauigkeit führt zu einer Skalierung aller Messpunkte. Durch diese Verschiebung bleibt der relative Verlauf des Graphen unverändert. Aus diesem Grund werden die systematischen Ungenauigkeiten der dielektrischen Funktionen bei der Bestimmung der Fehler der einzelnen Messwerte im Folgenden vernachlässigt und erst bei der mathematischen

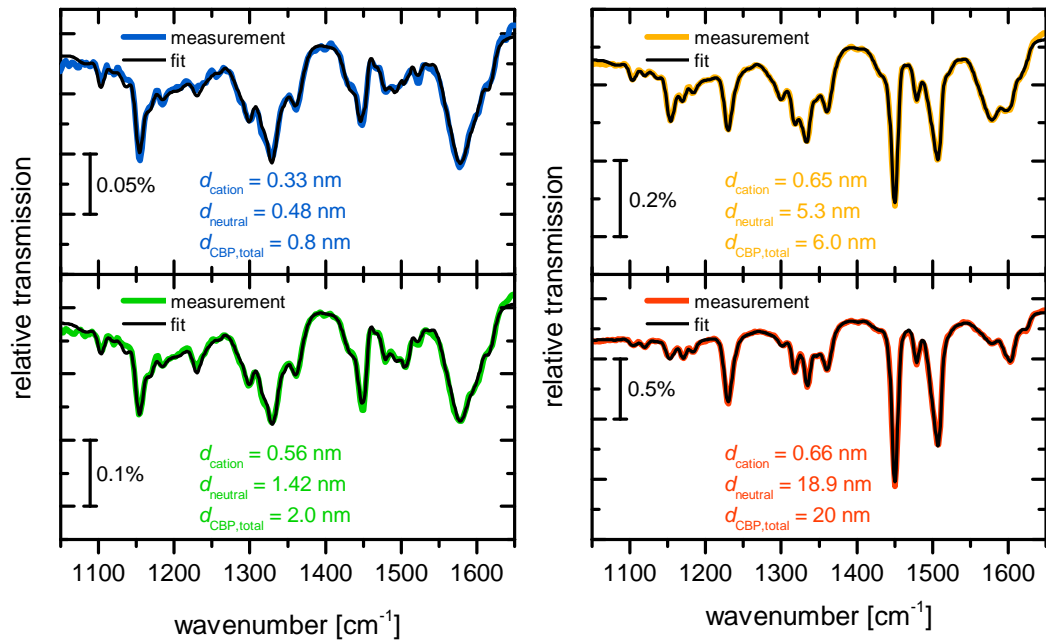


Abbildung 6.7: Experimentelle relative Transmissionsspektren dünner CBP-Schichten auf 100 nm MoO₃ auf Silizium (farbig) und die daran angefitzten Spektren (schwarz). Die CBP-Schichtdicken sind jeweils in korrespondierender Farbe angegeben.

Beschreibung und dem Vergleich zu den Ergebnissen von PES-Messungen wieder berücksichtigt. Betrachtet man nur die Ungenauigkeit des Fitprozesses ergeben sich die in Abbildung 6.8 in rot eingezeichneten Fehlerbalken. Innerhalb dieser Fehlerbalken können die Messwerte beliebig streuen. Da die gewählte Punktgröße für die meisten Messpunkte bereits größer ist als der eingezeichnete Fehlerbereich, werden in den folgenden Graphen auch diese Fehlerbalken für bessere Sichtbarkeit nicht eingezeichnet.

Mit einer Aufdampfrate von 2,5 Å/min CBP und einer Messzeit von 86 Sekunden pro Spektrum erhält man einen theoretischen Schichtdickenzuwachs von 0,36 nm zwischen zwei Messungen. Dieser Wert stimmt gut mit dem angefitzten mittleren Zuwachs von 0,33 nm überein. Die quantitative Auswertung zeigt, dass die nominelle Schichtdicke der CBP-Kationen zunächst mit zunehmender Schichtdicke ansteigt und ab etwa 3 nm Gesamtschichtdicke in Sättigung geht. Dieser Verlauf wurde qualitativ bereits aus den in Abbildung 6.4 dargestellten Spektren bestimmt.

An der Grenzfläche können sich nur in der ersten Monolage der CBP-Schicht CT-Komplexe ausbilden, da nur dort die Molekülorbitale der CBP-

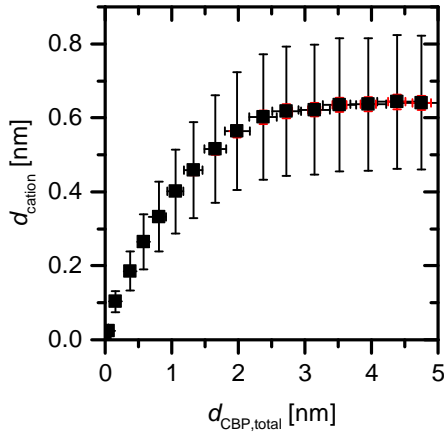


Abbildung 6.8: Aus den Fits erhaltene nominelle Schichtdicke der CBP-Kationen aufgetragen gegen die im Fit ermittelte Gesamtschichtdicke der CBP-Schicht auf 100 nm MoO_3 . Die Schichtdicke der MoO_3 -Schicht unterhalb der CBP-Schicht beträgt 100 nm.

Moleküle und der MoO_3 -Cluster überlappen können. Aus der angenommenen Dichte für CBP und der Molmasse von CBP kann das Molekylvolumen und damit die Dicke der Monolage abgeschätzt werden. Als Form für das Volumen eines Moleküls kann für ungeordnete Schichten in guter Näherung ein Würfel angenommen werden. Unter dieser Annahme erhält man eine Kantenlänge des Würfels und damit eine Dicke der Monolage von 0,78 nm. Die Anzahl der CBP-Kationen nimmt aber bis zu einer CBP-Gesamtschichtdicke von 3,0 nm zu, was bedeutet, dass sich CBP-Kation auch entfernt von der Grenzfläche bilden und damit eine Raumladungszone ausbilden.

Der beobachtete Anstieg der Schichtdicke bzw. Anzahl der CBP-Kationen bis 3 nm CBP-Gesamtschichtdicke entspricht sehr gut dem gemessenen Verlauf der Bandverbiegung in CBP an der Grenzfläche zu MoO_3 . So zeigen Meyer et al. in [82] mit PES-Messungen, dass sich die Austrittsarbeit dünner CBP-Schichten auf MoO_3 bis hin zu einer CBP-Gesamtschichtdicke von 5 nm ändert. Für die Messung des Verlaufs der Austrittsarbeit werden dabei zwischen 0 nm und 7,5 nm CBP-Schichtdicke aber nur sieben verschiedene Schichtdicken untersucht. Aus diesem Grund ist aus diesen Messungen nur eine Eingrenzung der CBP-Schichtdicke, ab der keine Änderung mehr auftritt, auf einen Wert zwischen 2,5 nm und 5,0 nm möglich. Dagegen lässt die CBP-Gesamtschichtdicke, ab der keine weiteren CBP-Kationen mehr gebildet werden, aufgrund der 16 ausgewerteten Spektren für CBP-Schichtdicken zwischen 0 nm und 5 nm genauer auf einen Wert von 3 nm bestimmen.

6.1.6. Der Einfluss der MoO₃-Schichtdicke auf die Anzahl der transferierten Ladungen

Auch der Einfluss der MoO₃-Schichtdicke auf die Anzahl der transferierten Ladungen wurde in dieser Arbeit untersucht. Dazu wurden zusätzlich zur oben beschriebenen 100 nm dicken MoO₃-Schicht vier weitere MoO₃-Schichten mit Dicken von 5 nm bis 46 nm auf Siliziumsubstrate gedampft und anschließend jeweils mit mindestens 10 nm CBP bedampft. Die Aufdampfraten für MoO₃ bzw. CBP variierten dabei zwischen 4 Å/min und 15 Å/min bzw. 2 Å/min und 5 Å/min. Für alle Proben wurden wieder während jedem Aufdampfvorgang kontinuierlich IR-Spektren gemessen. In Abbildung 6.9 sind relative Transmissionsspektren von jeweils 5 nm CBP auf den unterschiedlich dicken MoO₃-Schichten sowie direkt auf Silizium dargestellt. Die angegebenen Dicken der MoO₃-Schichten wurde jeweils durch einen Fit in SCOUT ermittelt.

Das Erscheinen der starken Absorptionsbanden des CBP-Kations bei 1154 cm⁻¹ und 1578 cm⁻¹ in den Spektren mit MoO₃ zeigt, dass in allen Fällen ein Ladungstransfer stattfindet. Die Intensität dieser Banden steigt mit der MoO₃-Schichtdicke stark an. Gleichzeitig kann für die starken Banden von neutralem CBP bei 1230 cm⁻¹ und 1506 cm⁻¹ ein deutlicher Rückgang der Intensität mit höherer MoO₃-Schichtdicke beobachtet werden. Da die Gesamtschichtdicke von CBP in allen Fällen gleich ist, kann daraus geschlossen werden, dass mit höherer MoO₃-Schichtdicke die Anzahl an gebildeten Kationen an der Grenzfläche zu- und die Anzahl an neutralen CBP-Molekülen abnimmt. Die Anzahl transferierter Ladungen an der Grenzfläche zwischen MoO₃ und CBP hängt also auch von der MoO₃-Schichtdicke ab.

Um diese Abhängigkeit zu untersuchen, wurde für die vier weiteren Proben ebenfalls eine quantitative Auswertung der Zunahme der CBP-Kation Anzahl mit der CBP-Schichtdicke durchgeführt. Dabei wurde analog zum Fall der 100 nm dicken MoO₃-Schicht vorgegangen. In Abbildung 6.10 ist die aus den Fits erhaltene nominelle Schichtdicke der CBP-Kationen d_{cation} gegen die im Fit ermittelte Gesamtschichtdicke der CBP-Schicht $d_{\text{CBP, total}}$ aufgetragen.

Für alle fünf untersuchten MoO₃-Schichtdicken nimmt die Anzahl der CBP-Kationen mit zunehmender CBP-Schichtdicke zunächst zu und geht dann für dickere CBP-Schichten in Sättigung. Sowohl die maximale Schichtdicke der CBP-Kationen als auch die CBP-Schichtdicke, ab der keine weiteren CBP-Kationen mehr gebildet werden, ist für alle fünf MoO₃-Schichtdicken unterschiedlich.

Die in Abbildung 6.10 aufgetragene nominelle Schichtdicke der CBP-Kationen

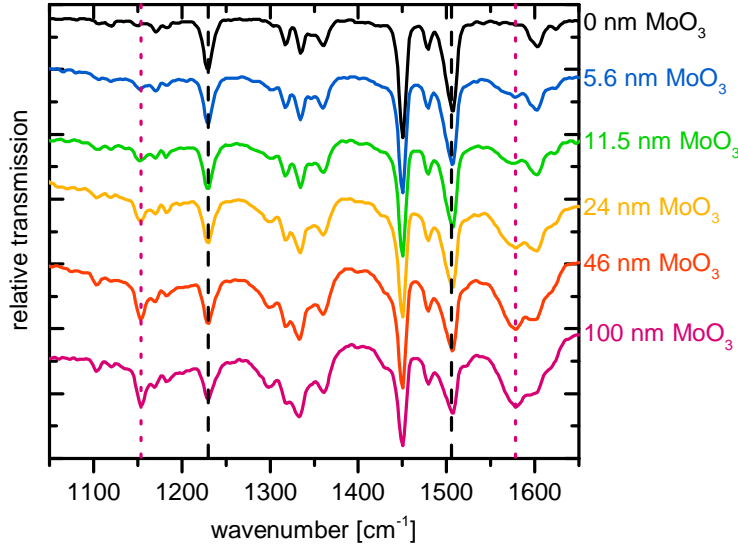


Abbildung 6.9: Experimentelle relative Transmissionsspektren von jeweils 5 nm CBP auf Silizium (schwarz) und auf MoO_3 mit Schichtdicken von 5,6 nm bis 100 nm (farbig). Die jeweilige MoO_3 -Schichtdicke ist in korrespondierender Farbe angegeben. Die schwarz gestrichelten Linien markieren charakteristische Banden von neutralem CBP und die violett gepunkteten Linien charakteristische Banden des CBP-Kations. Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben.

d_{cation} kann mit

$$n_{\text{cation}} = \frac{d_{\text{cation}} \cdot \rho}{M}$$

für jede CBP-Schichtdicke $d_{\text{CBP,total}}$ in eine Flächendichte n_{cation} umgerechnet werden. Dabei werden die in Abschnitt 4.1.2 angegebenen Werte der Dichte $\rho = 1,7 \text{ g/cm}^3$ und der molaren Masse $M = 484,6 \text{ g/mol}$ von CBP verwendet.

Die Größe n_{cation} beschreibt die Flächendichte der CBP-Kationen in einer CBP-Schicht der Dicke $d_{\text{CBP,total}}$ und kann somit als Funktion der CBP-Schichtdicke $n_{\text{cation}}(d_{\text{CBP,total}})$ aufgefasst werden. Damit ist diese Größe identisch mit der in Gleichung 2.44 definierten Größe der Flächenladungsdichte $N(L)$. Daher kann die in Gleichung 2.44 hergeleitete Funktion

$$N(L) = n_{\text{cation}}(d_{\text{CBP,total}}) = \phi(\infty) \cdot k \cdot \frac{\epsilon\epsilon_0}{e} \tanh(k \cdot d_{\text{CBP,total}}) \quad (6.1)$$

als zum Anfitzen von $n_{\text{cation}}(d_{\text{CBP,total}})$ verwendet werden. Dabei werden die Größen $\phi(\infty)$ und k als Fitparameter benutzt und die bekannten Größen

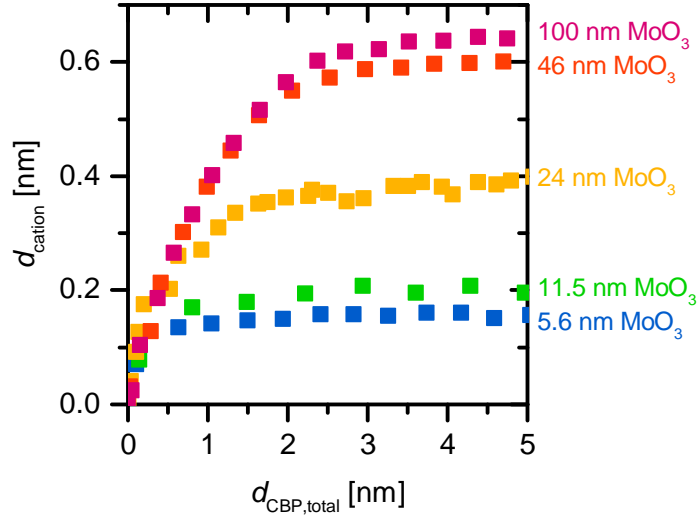


Abbildung 6.10: Aus den Fits erhaltene nominelle Schichtdicke der CBP-Kationen aufgetragen gegen die im Fit ermittelte Gesamtschichtdicke der CBP-Schicht auf unterschiedlich dicken MoO_3 -Schichten. Die Schichtdicken der jeweiligen MoO_3 -Schichten ist in korrespondierender Farbe angegeben.

$\epsilon \approx \epsilon_{\text{CBP}} = 2,9$, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$ und $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ eingesetzt.

In Abbildung 6.11 sind die aus den nominellen Schichtdicken d_{cation} berechneten Flächenladungsdichten n_{cation} zusammen mit den daran angefitzten Funktionen nach Gleichung 6.1 dargestellt. Mit der verwendeten Fitfunktion lässt sich die Form der fünf Graphen in Abbildung 6.11 gut beschreiben. Für die Fitparameter ergeben sich die in Tabelle 6.2 aufgelisteten Werte. Zusätzlich ist jeweils noch der berechnete Wert der als konstant angenommenen Zustandsdichte $\text{DOS} = \left(\frac{k}{e}\right)^2 \epsilon \epsilon_0$ angegeben.

Für niedrige MoO_3 -Schichtdicken von 5,6 nm und 11,5 nm ergeben sich sinnvolle Werte für die Potentialverschiebung in Höhe von 0,45 eV und 0,98 eV, die in ähnlicher Größe für diese Grenzfläche bereits gemessen wurden. So fanden MANKEL ET AL. mittels PES eine Bandverbiegung von 0,86 eV [55] für CBP auf einer 40 nm² dicken MoO_3 -Schicht. Für dickere MoO_3 -Schichten von 24 nm bis 100 nm ergeben sich aus den hier durchgeführten Fits Werte für $\phi(\infty)$ zwischen 3,8 eV und 11,8 eV. Diese Werte sind zu groß und zum Teil auch physikalisch nicht sinnvoll, da bei einer Verschiebung von 10 eV das HOMO bereits das Vakuum-Niveau überschreiten würde.

²Schichtdicke laut privater Kommunikation mit Maybritt Kühn, Technische Universität Darmstadt, InnovationLab, Heidelberg.

color of graph in Figure 6.11	layer thickness MoO_3 [nm]	$\phi(\infty)$ [eV]	k [10^9 m^{-1}]	DOS [$\text{eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$]
blue	5.6	0.45	4.5	$3.25 \cdot 10^{21}$
green	11.5	0.98	2.6	$1.08 \cdot 10^{21}$
yellow	24	3.8	1.3	$2.71 \cdot 10^{20}$
red	46	10.0	0.78	$9.75 \cdot 10^{19}$
purple	100	11.8	0.71	$8.08 \cdot 10^{19}$

Tabelle 6.2: Darstellung der erhaltenen Fitparameter der Fitfunktion aus Gleichung 6.1 an die Messdaten in Abbildung 6.11.

Die als konstant angenommene Zustandsdichte DOS ist in allen fünf Fällen unterschiedlich und nimmt von $3.25 \cdot 10^{21} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ für die dünnste MoO_3 -Schicht zu $8.08 \cdot 10^{19} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ für die dickste MoO_3 -Schicht mit der MoO_3 -Schichtdicke ab. Damit verläuft sie entgegengesetzt zur erhaltenen Potentialverschiebung, die mit der MoO_3 -Schichtdicke zunimmt.

Vor allem die sehr hohen Werte der DOS für dünne MoO_3 -Schichten von $10^{20} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ bis $10^{21} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ liegen deutlich über den von MANKEL ET AL. gefundenen Werten für CBP auf MoO_3 von $5,3 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ [55]. Für andere Materialsysteme wie CuPc auf WO_3 oder Pentacen auf ZnSe fanden MANKEL ET AL. hingegen Werte von etwa $3 - 4 \cdot 10^{19} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ [55], die zumindest in der gleichen Größenordnung wie die hier für dicke MoO_3 -Schichten gefundenen Werte liegen. Setzt man die von MANKEL ET AL. ermittelten Fitparameter $\phi(\infty) = 0,86 \text{ eV}$ und $k = 1,8 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$ in Gleichung 6.1 ein, erhält man die dazugehörige Flächenladungsdichte $N(L)$ in Abhängigkeit der CBP Gesamtschichtdicke $d_{\text{CBP, total}}$. Für eine dicke CBP-Schicht mit $k \cdot d_{\text{CBP, total}} \gg 1$ ergibt sich daraus ein Grenzwert für die Flächenladungsdichte $N(L) \approx 2,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Dieser Wert ist etwa 60 mal kleiner als der mit IR-Spektroskopie ermittelte Wert von $N(L) \approx 1,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ für die 100 nm dicke MoO_3 -Schicht und etwa 10 mal kleiner als der niedrigste ermittelte Wert für 5,6 nm MoO_3 von $N(L) \approx 0,3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

An dieser Stelle soll noch einmal kurz auf die in Abschnitt 6.1.5 beschriebenen Fehler bei der Bestimmung der Schichtdicke der CBP-Kationen bzw. der Gesamtschichtdicke von CBP und deren Auswirkung auf die quantitative Auswertung eingegangen werden. Wie oben bereits beschrieben sorgen systematische Ungenauigkeiten der dielektrischen Funktionen von neutralem CBP und CBP-Kationen zu großen Fehlerbalken in Abbildung 6.8. Die absoluten Positionen der Messpunkte können innerhalb dieser Fehlergrenzen variieren,

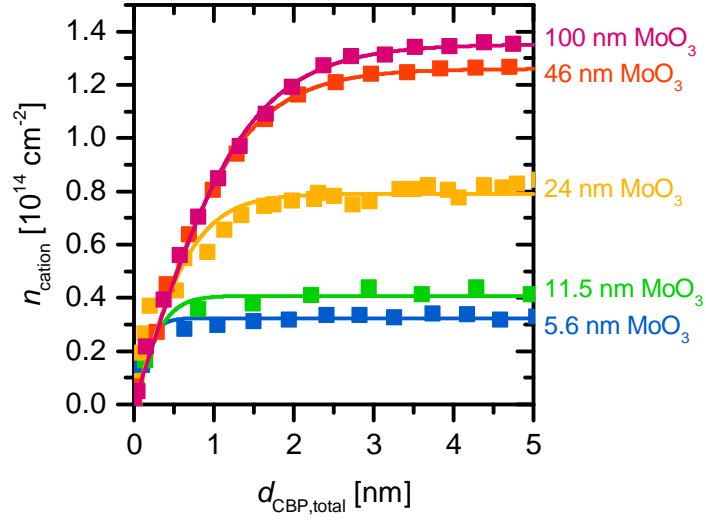


Abbildung 6.11: Anzahl der aus dem Fit erhaltenen CBP-Kationen aufgetragen gegen die im Fit ermittelte Gesamtschichtdicke der CBP-Schicht auf unterschiedlich dicken MoO_3 -Schichten. Die Schichtdicken der jeweiligen MoO_3 -Schichten ist in korrespondierender Farbe angegeben. Die durchgezogenen Kurven stellen die angefitzten Funktionen entsprechend Gleichung 6.1 dar.

wobei die Form des Verlaufs aufgrund der Systematik der Fehler erhalten bleibt. In Abbildung 6.12 sind die ermittelten Werte für $d_{\text{cation}}(d_{\text{CBP,total}})$ der Probe mit der dicksten MoO_3 -Schicht (100 nm) in grau und die jeweils innerhalb der Fehlergrenzen maximal in entgegengesetzte Richtungen verschoben Messwerte in rot und blau dargestellt.

Die in Abbildung 6.12 blau eingezeichnete Kurve ergibt sich unter der Annahme, dass die Oszillatorstärken in den dielektrischen Funktionen von neutralem CBP und CBP-Kation beide innerhalb ihrer Ungenauigkeit zu schwach angenommen wurden. Das bedeutet, dass bei dem Erstellen der dielektrischen Funktion eine zu große Schichtdicke verwendet wurde. Daraus ergibt sich wiederum, dass bei einem weiteren Fitprozess mit diesen falschen Oszillatorstärken eine zu große Schichtdicke und damit auch eine zu große Anzahl von CBP-Kationen ermittelt wird. Analog entspricht die rote Kurve der Annahme, dass die Oszillatorstärken in den dielektrischen Funktionen von neutralem CBP und CBP-Kation zu stark angenommen wurden.

Die durchgezogenen Linien in Abbildung 6.12 zeigen die mit Gleichung 6.1 an die verschobenen Messdaten angefitzten Funktionen. Die Fitparameter dieser Funktionen sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die nach links unten verschobenen Kurve zwar einen niedrigeren Wert für

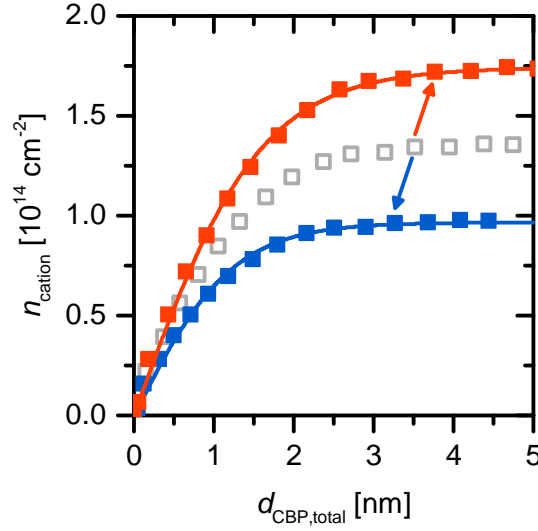


Abbildung 6.12: Anzahl der aus dem Fit erhaltenen CBP-Kationen aufgetragen gegen die im Fit ermittelte Gesamtschichtdicke der CBP-Schicht. Die Schichtdicke der MoO_3 -Schicht betrug 100 nm. Die beiden farbigen Kurven ergeben sich durch Skalierung der grauen Kurve entsprechend der eingezeichneten Pfeile innerhalb der ermittelten Fehlergrenzen dar. Die durchgezogenen Kurven zeigen die angefitzten Fitfunktionen.

$\phi(\infty)$ liefert, der damit näher an den Ergebnissen der PES-Messungen liegt, aber gleichzeitig der Wert der Zustandsdichte DOS größer wird und damit weiter von den PES-Ergebnissen abweicht als für die nicht verschobene Kurve. Entsprechend umgekehrt verhält es sich mit der nach rechts oben verschobenen roten Kurve. Die an diese Kurve angefitzte Fitfunktion liefert im Vergleich zur nicht verschobenen Kurve einen höheren Wert für $\phi(\infty)$ und einen niedrigeren Wert für k bzw. DOS .

Insgesamt zeigt sich, dass sich mit dem verwendeten „simplified distributed-states-model“ der gemessene Verlauf der integrierten Ladungsträgerdichte im Prinzip gut beschreiben lässt. Dabei ergeben sich allerdings Werte für die Fitparameter, die sich nur schlecht mit Ergebnissen von PES-Messungen in Einklang bringen lassen und darüber hinaus physikalisch zum Teil nicht sinnvoll sind. Offensichtlich wird mit IR-Spektroskopie eine deutlich größere Anzahl geladener Moleküle an der Grenzfläche ermittelt als der gemessene Potentialverlauf erwarten lässt. Der Grund dafür ist, dass sich mit IR-Spektroskopie nur die gesamte Anzahl geladener Moleküle in der Schicht bestimmen lässt. Zu dieser Anzahl tragen neben den geladenen Molekülen in der ausgedehnten Raumladungszone auch die geladenen Moleküle bei, die sich direkt an der Grenzfläche

color of graph in Figure 6.11	layer thickness MoO ₃ [nm]	$\phi(\infty)$ [eV]	k [10 ⁹ 1/m]	Z [1/eV cm ³]
blue	100	7.4	0.81	$1.05 \cdot 10^{20}$
gray	100	11.8	0.71	$8.08 \cdot 10^{19}$
red	100	17.1	0.64	$6.57 \cdot 10^{19}$

Tabelle 6.3: Darstellung der erhaltenen Fitparameter der Fitfunktionen aus Abbildung 6.11.

bilden und zusammen mit ihrer Gegenladung den sogenannten Grenzflächen-dipol erzeugen. Dieser wird bei der Auswertung von PES-Messungen vom Verlauf des Potentials in der Raumladungszone getrennt betrachtet, wobei die Unterscheidung der beiden Effekte nicht immer eindeutig ist [52]. In der hier erfolgten Auswertung der IR-Messungen ist es nicht möglich zwischen diesen Molekülen direkt an der Grenzfläche und denen in der Raumladungszone zu unterscheiden.

Ein weiterer Grund für die Abweichungen zwischen Modell und Messung sind vermutlich die Vereinfachungen, die in diesem Modell gemacht werden. Dies zeigt sich zum Beispiel in den experimentell ermittelten Werten der Zustandsdichte, die abhängig von der MoO₃-Schichtdicke um fast zwei Größenordnungen variieren. Im Modell wird dagegen eine konstante Zustandsdichte angenommen, die nicht vom darunterliegenden Substrat abhängen sondern charakteristisch für den untersuchten organischen Halbleiter sein sollte.

Es konnte gezeigt werden, dass die Schichtdicke des unter dem CBP befindlichen MoO₃ einen starken Einfluss auf die Anzahl der transferierten Ladungen an der Grenzfläche hat. Das bedeutet, dass die Eigenschaften der MoO₃-Schicht an der Grenzfläche in irgendeiner Weise von der Schichtdicke abhängen müssen. Einige der möglichen Einflussfaktoren werden im Folgenden diskutiert. Dabei wird auf die Oberflächenrauheit der MoO₃-Schichten, den Einfluss der MoO₃-Schichtdicke auf die elektronischen Eigenschaften von MoO₃ und auf den Einfluss der Präparationsbedingungen auf die Eigenschaften der MoO₃-Schichten eingegangen.

Die Oberflächenrauheit von MoO₃ auf Silizium

Ein möglicher Einflussfaktor auf die Eigenschaften der MoO₃-Schicht an der Grenzfläche ist die Rauheit der MoO₃-Oberfläche. Je größer die Oberflächenrauheit der MoO₃-Schicht ist, desto größer ist auch die tatsächliche Grenzfläche zwischen CBP und MoO₃, an der ein direkter Ladungsübertrag zwischen

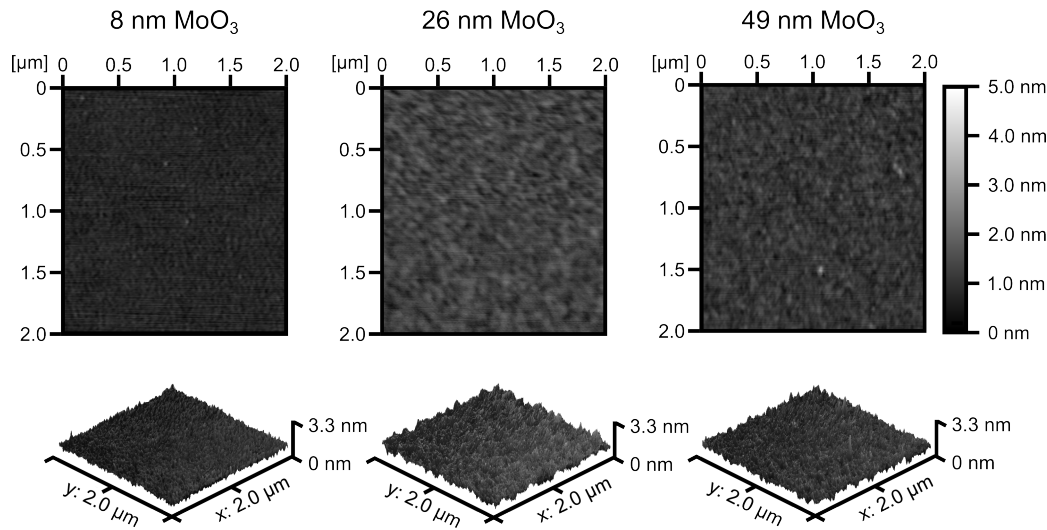


Abbildung 6.13: AFM-Aufnahmen von MoO_3 -Schichten mit Dicken von 8 nm, 26 nm und 49 nm auf Silizium.

beiden Materialien stattfinden kann. Damit könnte die Anzahl geladener CBP-Moleküle von der Oberflächenrauheit der MoO_3 -Schicht abhängen. Um die Rauheit einer aufgedampften MoO_3 -Schicht zu untersuchen, wurden verschiedene Proben mit MoO_3 -Schichtdicken von 8 nm, 26 nm und 49 nm auf Silizium präpariert und direkt nach dem Ausschleusen aus der UHV-Kammer mit einem Rasterkraftmikroskop (*engl. atomic force microscope, AFM*) von M. SCHERER³ vermessen. In Abbildung 6.13 sind die erhaltenen AFM-Aufnahmen gezeigt. Alle drei Aufnahmen zeigen sehr glatte MoO_3 Oberflächen mit Höhenvariationen von nur wenigen Nanometern. Eine Auswertung der AFM-Aufnahmen ergab niedrige mittlere quadratische Abweichungen von 0,16 nm, 0,27 nm und 0,24 nm für die drei Schichten. Das bedeutet, dass die hier aufgedampften MoO_3 -Schichten unabhängig von ihrer Schichtdicke sehr glatte Oberflächen besitzen. Damit kann die Rauheit der MoO_3 -Schichten als Grund für die unterschiedliche Anzahl an transferierten Ladungen ausgeschlossen werden.

Der Einfluss der Schichtdicke auf die elektronischen Eigenschaften von MoO_3

Auch die elektronischen Eigenschaften der MoO_3 -Schichten können von der Schichtdicke abhängen und damit einen Einfluss auf die Anzahl der transferier-

³Michael Scherer, Institut für Hochfrequenztechnik, Technische Universität Braunschweig und InnovationLab, Heidelberg.

6. Ladungstransfer an Grenzflächen organischer Halbleiter

ten Ladungen nehmen. So zeigten GREINER ET AL. in einer umfangreichen Untersuchung der Grenzflächen zwischen verschiedenen Metallsubstraten und MoO_3 , dass die Austrittsarbeit einer dünnen MoO_3 -Schicht stark von der MoO_3 -Schichtdicke und vom jeweiligen Substrat abhängt [114]. GREINER ET AL. fanden mit PES-Messungen heraus, dass in dünnen MoO_3 -Schichten der Anteil reduzierter Molybdänatome deutlich größer ist als in dicken MoO_3 -Schichten. Das bedeutet, dass ein Ladungstransfer zwischen dem Metallsubstrat und der MoO_3 -Schicht an der Grenzfläche stattfindet. Diese zusätzlichen Ladungen im MoO_3 führen zu einer Reduzierung der Austrittsarbeit in dünnen MoO_3 -Schichten. Für dickere Schichten wird dieser Effekt immer kleiner und ist ab einer Schichtdicke von 10 nm MoO_3 für keines der untersuchten Metallsubstrate mehr messbar.

PES-Messungen an dünnen MoO_3 -Schichten auf Silizium geben einen Hinweis darauf, dass auch an der Grenzfläche zwischen MoO_3 und Silizium ein Ladungstransfer stattfindet und sich eine Raumladungszone ausbildet.⁴ Aus PES-Messungen an verschiedenen MoO_3 -Schichten auf Silizium ist eine Ausdehnung der Raumladungszone in MoO_3 von bis zu 10 nm nicht auszuschließen. Innerhalb dieser Raumladungszone findet bereits eine Anhebung des Fermi-Niveaus bzw. eine Verringerung der Austrittsarbeit und damit eine Besetzung der Zustände im MoO_3 statt. Ab einer Schichtdicke von 40 nm ändern sich die elektronischen Oberflächeneigenschaften aufgedampfter MoO_3 -Schichten nicht weiter [66].

Der Einfluss dieser Verringerung der Austrittsarbeit der MoO_3 -Schicht auf die Grenzfläche zwischen CBP und MoO_3 sollte also vor allem für dünne MoO_3 -Schichten zu beobachten sein. Aus Abbildung 6.11 wird deutlich, dass die Anzahl der transferierten Ladungen in der Probe mit 5,6 nm MoO_3 und der Probe mit 11 nm MoO_3 eher gering ist, was möglicherweise auf eine verringerte Austrittsarbeit dünner MoO_3 -Schichten zurückzuführen ist. Erst für die Probe mit 24 nm und noch mehr für die Proben mit 46 nm bzw. 100 nm MoO_3 ist ein starker Anstieg der Anzahl gebildeter CBP-Kationen zu beobachten, was durch eine Vergrößerung der Austrittsarbeit der MoO_3 -Schicht erklärt werden könnte. An den Grenzflächen dieser Schichtstapel mit dickeren MoO_3 -Schichten werden aufgrund der größeren Triebkraft mehr Ladungen übertragen. Um diese These zu bestätigen müssen allerdings noch detailliertere Untersuchungen, am besten mit einer Kombination beider Messmethoden, durchgeführt werden.

⁴Private Kommunikation mit Maybritt Kühn, Technische Universität Darmstadt, InnovationLab, Heidelberg.

Der Einfluss der Präparation auf die Eigenschaften der MoO_3 -Schichten

Die Präparation der Proben kann auf zwei unterschiedliche Weisen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der MoO_3 -Schicht haben. Zum einen ist bekannt, dass sich die Austrittsarbeit von dünnen MoO_3 -Schichten durch Aussetzen an Umgebungsluft verringert [115]. Dies kann auch durch geringe Mengen von Sauerstoff oder Wasser im Restgas der UHV-Kammer bei genügend langer Lagerung der Probe in der UHV-Kammer bewirkt werden [116]. Bei der Präparation der $\text{MoO}_3 \backslash \text{CBP}$ Grenzflächen wurden die MoO_3 -Schichten bis zu einer Stunde im UHV gelagert bis CBP aufgedampft wurde. Die Lagerungszeit war dabei nicht für alle Proben identisch. Um den Effekt des Hintergrundgases auf die Probe abzuschätzen, muss die Dosis für die Lagerung in der UHV-Kammer berechnet werden. In der UHV-Kammer herrschte während der Lagerungszeit ein Druck von etwa $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Selbst unter der Annahme, dass dieser Druck ausschließlich durch Sauerstoff hervorgerufen wurde, ergibt sich also bei einer Lagerungszeit von einer Stunde unter Beachtung des Sensibilitätsfaktors der Druckmessröhre für Sauerstoff von 0,84 [117] nur eine Dosis D von

$$D = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar} \cdot \frac{1}{0,84} \cdot 3600 \text{ s} \approx 16 \text{ L}.$$

Vergleicht man diese Dosis mit Ergebnissen von PES-Messungen von IRFAN ET AL. so zeigt sich, dass diese geringe Dosis nur einen sehr geringen Einfluss auf die Austrittsarbeit hat. Selbst für eine Dosis von 100 L Sauerstoff finden IRFAN ET AL. nur eine Verschiebung der Austrittsarbeit von MoO_3 um 0,2 eV [116].

Außerdem hängt, wie oben bereits erwähnt, die stöchiometrische Zusammensetzung von aufgedampften MoO_3 -Schichten und damit auch ihre elektronischen Eigenschaften von der gewählten Verdampfungstemperatur ab. Bei niedrigeren Verdampfungstemperaturen ist eine stärker unter-stöchiometrische Verteilung des Molybdänoxids zu erwarten [113]. Dies sollte zu einer niedrigeren Austrittsarbeit und damit zu einer geringeren Anzahl geladener CBP-Moleküle an der Grenzfläche führen [118]. Um auszuschließen, dass dieser Effekt in den bisher gezeigten Messungen einen Einfluss auf die Anzahl gebildeter CBP-Kationen hatte, wurde eine Vergleichsprobe zu einer der oben vorgestellten Proben präpariert. Es wurden erneut 46 nm MoO_3 auf ein Siliziumsubstrat gedampft, wobei die Aufdampftrate von $15 \text{ Å}/\text{min}$ für die oben gezeigte Schicht auf $8 \text{ Å}/\text{min}$ fast halbiert wurde. Es zeigte sich, dass in beiden Fällen gleich viele CBP-Kationen gebildet werden. Die Spektren der beiden Proben sind in

Anhang A.8 gegenübergestellt.

Letztendlich lässt sich die Ursache für die gefundene Abhängigkeit der Anzahl gebildeter CBP-Kationen von der MoO₃-Schichtdicke nicht abschließend bestimmen. Insbesondere eine Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von MoO₃ auf Silizium mittels PES könnte helfen diese Abhängigkeit zu erklären.

6.2. Die CBP\MoO₃ Grenzfläche

Übergangsmetalloxide wie MoO₃ werden für manche Anwendungen in organischen Bauteilen auch auf organische Schichten gedampft. Beispiele dafür sind sogenannte Ladungsträgergenerationsschichten (*engl. charge generation layers*), wie sie in gestapelten OLED-Bauteilen vorkommen [50], aber auch Lochextraktionsschichten in invertierten organischen Solarzellen [119].

Zur Untersuchung der CBP\MoO₃ Grenzfläche wurden in der Messkammer des IR-Aufbaus CBP-Schichten mit unterschiedlicher Dicke auf Siliziumsubstrate aufgedampft. Anschließend wurde jeweils eine nominell mindestens 10 nm dicke MoO₃-Schicht auf die CBP-Schichten aufgedampft. Dabei wurden jeweils während den Aufdampfvorgängen kontinuierlich IR-Spektren gemessen.

6.2.1. Das IR-Spektrum von mit MoO₃ bedampften CBP-Schichten

In Abbildung 6.14 sind relative Transmissionsspektren einer 14 nm dicken CBP-Schicht auf Silizium, auf die unterschiedliche Mengen MoO₃ gedampft wurden, im Bereich zwischen 1050 cm⁻¹ und 1650 cm⁻¹ gezeigt. Als Referenz wurde ein Spektrum des unbedampften Substrates verwendet. Es wird im Folgenden immer die mit der Quarzwaage ermittelte nominelle MoO₃-Schichtdicke angegeben. Wird MoO₃ auf CBP aufgedampft, erscheinen in den IR-Spektren neue Absorptionsbanden, von denen die stärksten in Abbildung 6.14 mit gepunkteten Linien markiert sind. Vergleicht man die Positionen dieser Banden bei 1153 cm⁻¹, 1332 cm⁻¹ und 1575 cm⁻¹ mit den Positionen der stärksten Absorptionsbanden des CBP-Kations, die in Tabelle 6.1 aufgelistet sind, lässt sich jede Bande im Spektrum des CBP-Kations wiederfinden. Die Intensitäten dieser neuen Absorptionsbanden nehmen bis zu einer MoO₃-Schichtdicke von etwa 10 nm zu und bleiben für höhere Schichtdicke unverändert. Dagegen nehmen die Absorptionsbanden von neutralem CBP, von denen zwei mit schwarz gestrichelten Linien markiert sind, bis zu einer MoO₃-Schichtdicke von

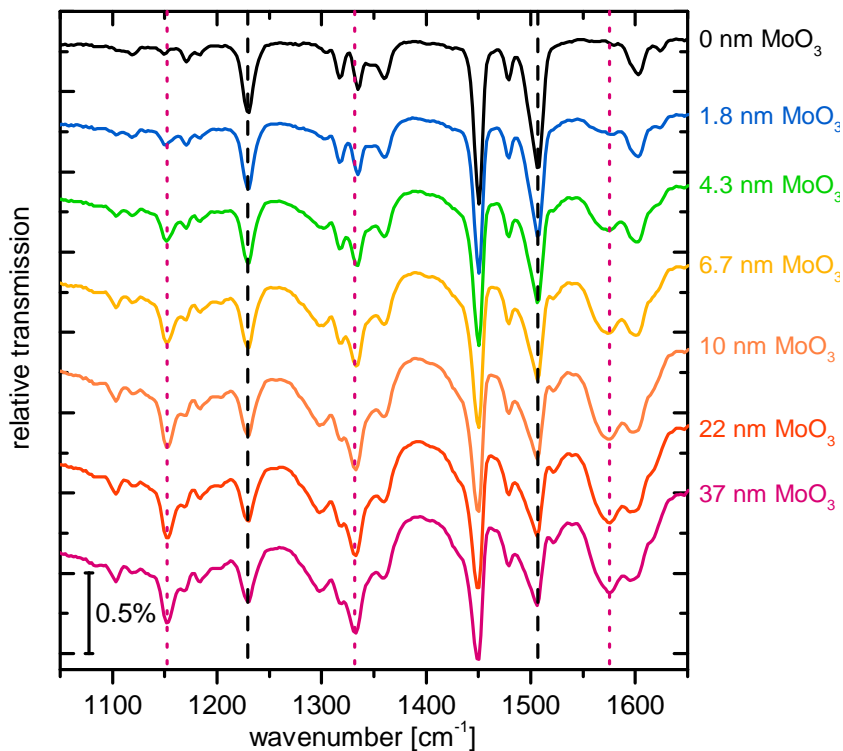


Abbildung 6.14: Relative Transmissionsspektren von 14 nm CBP auf Silizium für unterschiedliche MoO₃-Bedeckungen. Die nominelle Schichtdicke des aufgedampften Molybdänoxids ist in korrespondierender Farbe angegeben. In schwarz ist das Spektrum einer 14 nm dicken CBP-Schicht auf Silizium gezeigt. Die schwarzen gestrichelten Linien markieren Absorptionsbanden von neutralem CBP und die gepunkteten Linien Absorptionsbanden des CBP-Kations. Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben.

etwa 10 nm an Intensität ab, bleiben jedoch für höhere Schichtdicken ebenfalls unverändert.

Diese spektralen Änderungen zeigen, dass sich in den mit MoO₃ bedampften CBP-Schichten CBP-Kationen ausbilden und somit die Anzahl der neutralen CBP-Moleküle abnimmt. Um die Bildung der Kationen genauer zu untersuchen, wurden inkrementelle Transmissionsspektren berechnet. Diese Spektren zeigen die spektralen Änderungen zwischen zwei aufeinanderfolgenden IR-Spektren und wurden durch Division eines Spektrums durch das davor gemessene Spektrum erhalten. In Abbildung 6.15 sind die so ermittelten inkrementellen relativen Transmissionsspektren von 0 nm bis 13 nm MoO₃ auf 14 nm CBP im Bereich zwischen 1050 cm⁻¹ und 1650 cm⁻¹ gezeigt. Das in schwarz dargestellte

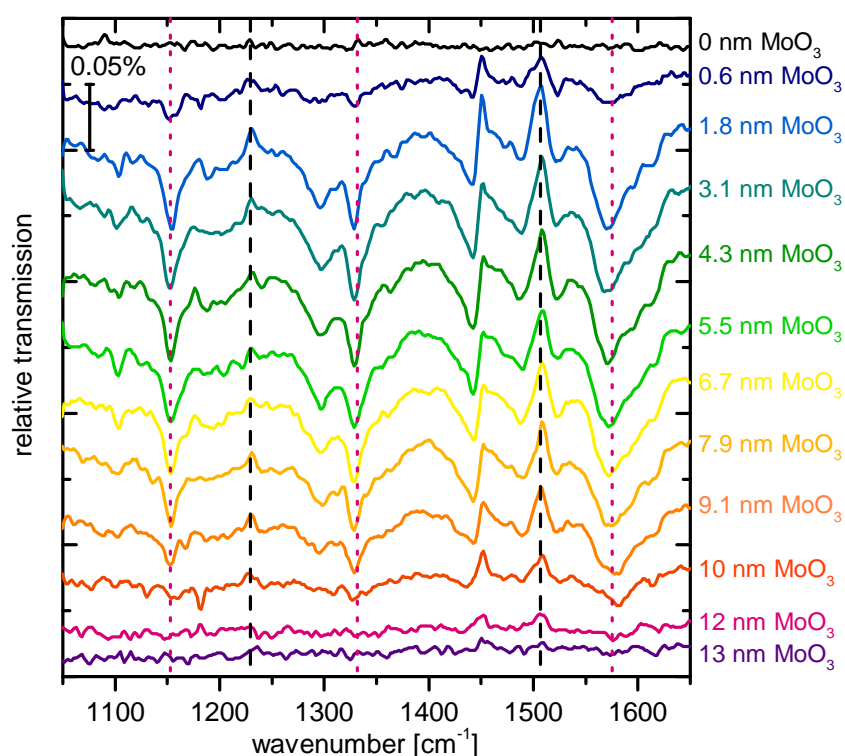


Abbildung 6.15: Inkrementelle Transmissionspektren von 14 nm CBP auf Silizium für unterschiedliche MoO₃-Bedeckungen. Die nominelle Schichtdicke des aufgedampften Molybdänoxids ist in korrespondierender Farbe angegeben. Die Spektren wurden gegeneinander verschoben. Die schwarzen gestrichelten Linien markieren Absorptionsbanden von neutralem CBP und die gepunkteten Linien Absorptionsbanden des CBP-Kations. Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben.

Spektrum wurde berechnet indem zwei Spektren der unbedampften CBP-Schicht durcheinander geteilt wurden. Es stellt damit ein Maß für das Rauschen der Spektren dar. In Abbildung 6.15 sind die gleichen Absorptionsbanden wie in Abbildung 6.14 mit gepunkteten bzw. gestrichelten Linien markiert.

Die mit zunehmender Menge an aufgedampftem MoO₃ abnehmende Anzahl neutraler CBP-Moleküle führt dazu, dass an den Positionen der Absorptionsbanden von neutralem CBP in den inkrementellen Spektren Banden auftreten, die nach oben zeigen. Dagegen führt die mit steigender MoO₃-Bedeckung steigende Anzahl der CBP-Kationen in den inkrementellen Spektren zu Absorptionsbanden, die nach unten zeigen. Für die Spektren ab 12 nm MoO₃ treten in diesem Spektralbereich keine Absorptionsbanden mehr auf, was dar-

auf hinweist, dass sich die Zusammensetzung der CBP-Schicht für mehr als 12 nm MoO₃ nicht weiter ändert.

Betrachtet man die genauen Positionen der markierten Absorptionsbanden, die nach unten zeigen und damit dem CBP-Kation zugeordnet werden können, beobachtet man zum Teil leichte Abweichungen zu den aus Abbildung 6.14 abgelesenen Positionen. Die Bande bei 1153 cm⁻¹ bleibt unverändert und stimmt damit gut mit der zugeordneten Bande des CBP-Kations bei 1153 cm⁻¹ überein. Dagegen scheint aufgrund der Überlagerung der Banden von neutralem CBP und der CBP-Kationen ein Fehler bei der Bestimmung der Bande bei 1332 cm⁻¹ in Abbildung 6.14 gemacht worden zu sein. Die inkrementellen Spektren zeigen nun deutlich, dass diese Bande in allen inkrementellen Spektren tatsächlich bei 1329 cm⁻¹ liegt und damit ebenfalls exakt mit der zugeordneten Bande des CBP-Kations bei 1329 cm⁻¹ übereinstimmt. Anders verhält sich die stärkste Absorptionsbande, deren Position zuvor zu 1575 cm⁻¹ ermittelt wurde. Wie in Abbildung 6.15 deutlich zu sehen ist, ist das Maximum dieser Absorptionsbande in den Spektren für MoO₃-Schichten von 0,6 nm bis 7,9 nm auf der niederfrequenten Seite der gepunkteten Linie bei 1575 cm⁻¹ und für die Spektren von 9,1 nm und 10 nm MoO₃ auf der höherfrequenten Seite dieser Linie zu finden. Die Position für dünnere MoO₃-Schichten lässt sich zu 1571 cm⁻¹ und für dickere MoO₃-Schichten zu 1581 cm⁻¹ bestimmen. Damit stimmt die Position für dünnere MoO₃-Schichten genau mit der Position der stärksten Absorptionsbande des CT-Komplex-Kations überein, das T. GLASER aus den Spektren dotierter Schichten ermittelt hat [64]. Für dickere MoO₃-Schichten liegt diese Absorptionsbande hingegen näher an der Position des freien CBP-Kations bei 1578 cm⁻¹.

Das bedeutet, dass sich für niedrige MoO₃-Bedeckungen ein CBP-Kation bildet, das besser durch das Modell für CBP-Kationen in mit MoO₃ dotierten Schichten beschrieben wird, und sich für höhere MoO₃-Bedeckungen ein CBP-Kation bildet, das besser durch das Modell für CBP-Kationen an der Grenzfläche zu MoO₃ beschrieben wird.

Eine naheliegende Erklärung dieser Beobachtungen ist, dass das aufgedampfte MoO₃ für niedrige Bedeckungen in die CBP-Schicht hinein diffundiert und dort eine dotierte Grenzschicht ausbildet. Die in dieser dotierten Schicht gebildeten CBP-Kationen lassen sich daher durch das Modell für CT-Komplex-Kationen in dotierten Schichten beschreiben. Erst nach und nach, wird durch die an der Oberfläche haftenden MoO₃-Cluster eine durchgehende Schicht gebildet, die ein weiteres Eindiffundieren verhindert. Danach bilden die weiter aufgedampften MoO₃-Cluster eine Schicht reinen Molybdänoxids. Diese Schicht wechselwirkt mit der teilweise dotierten CBP-Schicht, wodurch sich darin ebenfalls eine Raumladungszone ausbildet. Die durch das Ausbilden der Raumladungszone

gebildeten CBP-Kationen lassen sich dann besser mit dem Modell für freie CBP-Kationen an Grenzflächen beschreiben.

Es gibt bereits Untersuchungen, die das Eindiffundieren von MoO_3 in organische Schichten belegen. So untersuchten NAKAYAMA ET AL. den Ursprung der verbesserten Lochinjektion in das Polymer F8BT durch eine aufgedampfte Lochinjektionsschicht aus MoO_3 [120]. Dazu wurden PES-Messungen und MAES-Messungen (*engl. metastable atom electron spectroscopy*, MAES) an F8BT-Schichten auf ITO-Glass für unterschiedliche MoO_3 -Bedeckungen durchgeführt. Ein Vergleich der Ergebnisse dieser unterschiedlich oberflächensensitiven Methoden ergab einen Hinweis auf die Diffusion von MoO_3 in die Polymerschicht.

Außerdem zeigten ZHAO ET AL. kürzlich, dass MoO_3 ebenfalls in aufgedampfte α -NPD-Schichten diffundiert [121]. Sie untersuchten mit MoO_3 bedampfte α -NPD-Schichten mit UV-VIS-Spektroskopie und fanden die für die Bildung von CT-Komplexen charakteristische Absorptionsbande bei etwa 7400 cm^{-1} , wie sie auch in dotierten Schichten auftritt [64, 96] und bereits in Abschnitt 5.2.5 diskutiert wurde. ZHAO ET AL. führten außerdem elektrische Messungen durch, die den Effekt dieser Dotierung auf die Lochinjektion an der Grenzfläche zeigen. Aus einem Vergleich der elektrischen Messungen für α -NPD mit analogen Messungen für TCTA und CBP schließen sie zusätzlich, dass MoO_3 ebenfalls in Schichten dieser Materialien diffundiert und dort dotierte Grenzschichten ausbildet. Die entsprechenden optischen Messungen für CBP und TCTA werden in [121] jedoch nicht gezeigt.

Weitere Hinweise auf einen hohen Diffusionskoeffizienten von MoO_3 in CBP geben Untersuchungen der Dotierung von CBP mit MoO_3 . So zeigen TEM-Messungen von DONHAUSER ET AL. die temperaturabhängige Ausbildung von Molybdänoxid-Filamenten in dotierten CBP-Schichten [94]. Während sich beim Aufdampfen auf ein Substrat bei RT Molybdänoxid-Filamente ausbilden, treten sie beim Aufdampfen auf ein auf 120 K gekühltes Substrat nicht auf. Diese Temperaturabhängigkeit führen DONHAUSER ET AL. darauf zurück, dass die Ausbildung der Molybdänoxid-Filamente diffusionsgesteuert ist. Die Unterdrückung der Bildung der Molybdänoxid-Filamente führt zu einer Vergrößerung der Oberfläche zwischen MoO_3 und CBP in den kalt deponierten Schichten im Vergleich zur Deposition bei RT. Eine Untersuchung des Einflusses der Substrattemperatur auf die Dotiereffizienz beim Aufdampfen dotierter CBP: MoO_3 -Schichten zeigt, dass aufgrund dieser vergrößerten Oberfläche auch die Anzahl der in den kalt deponierten Schichten gebildeten CBP-Kationen größer ist [64]. Werden die kalt deponierten CBP: MoO_3 -Schichten auf RT erwärmt, zeigen IR-Spektren, dass die Anzahl der CBP-Kationen in der Schicht während des Erwärmens abnimmt, was auf eine verkleinerte Oberfläche zwi-

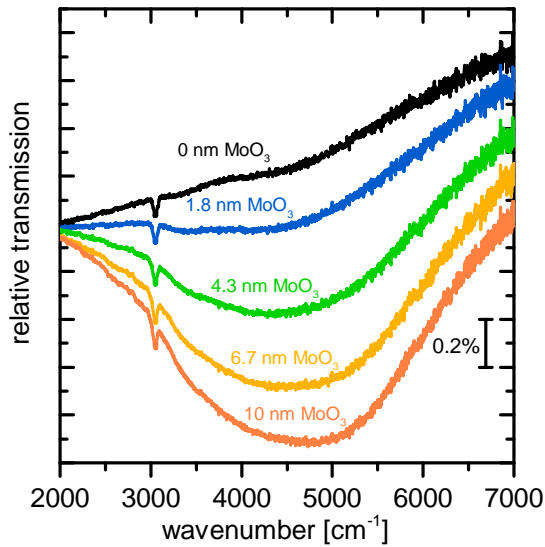


Abbildung 6.16: Relative Transmissionsspektren von 14 nm CBP auf Silizium für unterschiedliche MoO₃-Bedeckungen. Die nominelle Schichtdicke des aufgedampften Molybdänoxids ist in korrespondierender Farbe angegeben. In schwarz ist das Spektrum einer 14 nm dicken CBP-Schicht auf Silizium gezeigt. Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben.

schen MoO₃ und CBP schließen lässt. Diese Verringerung der Oberfläche führt T. GLASER in [64] auf eine nachträgliche Agglomeration der MoO₃-Cluster in der dotierten Schicht zurück.

Die für die Bildung von CT-Komplexen charakteristische breite Absorptionsbande, die in Spektren dotierter CBP-Schichten auftritt, konnte auch in Spektren der mit MoO₃ bedampften CBP-Schichten beobachtet werden. In Abbildung 6.16 sind die in Abbildung 6.14 gezeigten Spektren der 14 nm dicken CBP-Schicht für MoO₃-Bedeckungen bis 10 nm im Bereich zwischen 2000 cm⁻¹ und 7000 cm⁻¹ gezeigt. Die Spektren der CBP-Schichten zeigen in diesem Frequenzbereich nur um 3050 cm⁻¹ schwache Schwingungsbanden. Diese Schwingungsbanden sind auf C-H-Streckschwingungen des CBP-Moleküls zurückzuführen. Für die CBP-Schicht ist weiterhin ein Anstieg der relativen Transmission für höhere Frequenzen aufgrund der Anti-Reflexionseigenschaft der dünnen CBP-Schicht zu beobachten. In den Spektren der mit MoO₃ bedampften Schichten bildet sich bereits für eine Bedeckung von 1,8 nm MoO₃ eine breite Absorptionsbande zwischen 3000 cm⁻¹ und 6000 cm⁻¹ aus, die mit zunehmender Bedeckung an Intensität zunimmt. Diese Absorption wurde in gleicher Form und energetischer Lage auch in Spektren dotierter CBP-Schichten von T. GLASER beobachtet [64, 83]. Da die Bestimmung der Basislinie in diesem Bereich des Spektrums vor allem bei solch einer breiten Absorptionsbande mit großen Ungenauigkeiten behaftet ist, wird hier auf eine quantitative Auswertung der Entwicklung dieser Absorptionsbande verzichtet. Das Auftreten der Bande ist dennoch ein Beleg für die Bildung von CT-Komplexen, wie es

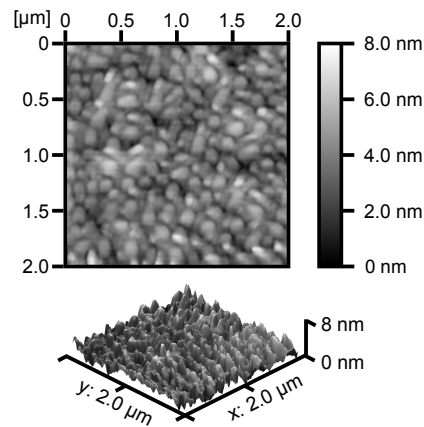


Abbildung 6.17: AFM-Aufnahme einer 5 nm dicken CBP-Schicht auf Silizium.

auch in dotierten Schichten gefunden wurde, und damit ein Hinweis auf die Diffusion von MoO_3 -Clustern in die CBP-Schicht.

6.2.2. Die Oberflächenrauheit von CBP auf Silizium

In Abbildung 6.17 ist eine AFM-Aufnahme einer 5 nm dicken CBP-Schicht auf Silizium gezeigt. Trotz der sehr glatten Oberfläche des polierten Siliziumsubstrates zeigt sich eine relativ raue Oberfläche der aufgedampften CBP-Schicht. Eine Auswertung der AFM-Aufnahme ergibt eine quadratische Rauheit von 1,0 nm. Damit ist die CBP-Schicht auf Silizium rauer als die CBP-Schicht auf MoO_3 , die in Abbildung 6.3 gezeigt ist. Die AFM-Aufnahme der CBP-Schicht auf Silizium zeigt eine körnige Struktur mit durchschnittlichen Körnerdurchmessern von 150 nm. Diese Morphologie begünstigt möglicherweise die Diffusion der MoO_3 -Cluster in die CBP-Schicht.

6.2.3. Quantifizierung der CBP-Kationen an der CBP/ MoO_3 Grenzfläche

Da die inkrementellen Spektren in Abbildung 6.15 nahelegen, dass sich in der mit MoO_3 bedampften CBP-Schicht unterschiedliche Kation-Spezies bilden, wurde ein Schichtstapel in SCOUT definiert, der, neben der reinen CBP-Schicht, eine Schicht des CT-Komplex-Kations und eine Schicht des freien CBP-Kations enthält. Zusätzlich zu dem Fit mit dem optischen Modell dieses Schichtstapels wurde das Spektrum der mit MoO_3 bedampften CBP-Schicht zum Vergleich auch mit optischen Modellen von Schichtstapeln angefitet, die jeweils nur eine CBP-Kation-Schicht beinhalten.

Ein Vergleich der damit erhaltenen Fits ist in Abbildung 6.18 gezeigt. In dieser Abbildung ist das gemessene Spektrum für 14 nm CBP bedampft mit 37 nm MoO₃ in allen drei Graphen in schwarz eingezeichnet. Die farbigen Spektren zeigen Fits, die mit den optischen Modellen der jeweils dargestellten Schichtstapeln angefitet wurden. Die aufgedampfte MoO₃-Schicht wurde in den verwendeten Schichtstapeln vernachlässigt, da MoO₃ in diesem Frequenzbereich keine Absorptionen aufweist. Die ermittelte Schichtdicke der CBP-Kation-Schichten ist in Abbildung 6.18 für alle drei Fits ebenfalls angegeben. Es ergeben sich in allen drei Fällen sehr ähnliche Werte von etwa 2,0 nm für die Gesamtschichtdicke der CBP-Kationen. Für den Fit mit dem Schichtstapel in Abbildung 6.18 c) ergibt sich die Gesamtschichtdicke aus der Summe der beiden einzelnen Schichtdicken von 0,7 nm für das freie Kation und 1,3 nm für das CT-Komplex-Kation. Ein Vergleich der Abweichungen der drei simulierten Spektren zum gemessenen Spektrum zeigt, dass der Fit mit beiden Kation-Spezies in Abbildung 6.18 c) das beste Ergebnis liefert. Es ist zwar zu erwarten, dass die größere Anzahl der Fitparameter für den verwendeten Schichtstapel zu einer Verbesserung der Fitqualität führt, jedoch weisen die inkrementellen Spektren in Abbildung 6.15 bereits darauf hin, dass sich beide CBP-Kation-Spezies in dieser Probe bilden. Besonders der Bereich der stärksten Bande des CBP-Kations zwischen 1570 cm⁻¹ und 1585 cm⁻¹ und der Bereich zwischen 1250 cm⁻¹ und 1400 cm⁻¹ lassen sich mit dem Schichtstapel mit beiden CBP-Kation-Spezies besser beschreiben. Daher wird im Weiteren nur noch der Schichtstapel mit beiden CBP-Kation-Spezies für die Auswertung von Spektren der CBP\MoO₃ Grenzfläche verwendet.

In Anhang A.9 sind in Abbildung A.8 exemplarisch die Spektren der 14 nm dicken CBP-Schicht für MoO₃-Bedeckungen von 0 nm bis 13 nm gezeigt. Wie die vier dargestellten Spektren, lassen sich alle Spektren der CBP\MoO₃ Grenzfläche mit dem verwendeten Schichtstapel sehr gut anfiten und damit quantitativ auswerten. In Abbildung 6.19 sind Ergebnisse der quantitativen Auswertung dargestellt. In diesem Graph sind die einzelnen nominellen Schichtdicken der CBP-Kation-Schichten und die Gesamtschichtdicke der CBP-Kationen gegen die nominell aufgedampfte MoO₃-Schichtdicke aufgetragen. Es zeigt sich, dass bis zu einer MoO₃-Schichtdicke von 9 nm der Anteil der CT-Komplex-Kationen (Kreise) stärker zunimmt als der Anteil der freien Kationen (Quadrate) und bei 9 nm MoO₃ ein Maximum erreicht. Ab 9 nm MoO₃-Bedeckung nimmt die Anzahl der CT-Komplex-Kationen wieder ab und geht für MoO₃-Bedeckungen über 30 nm bei einem Wert von 1,27 nm in Sättigung. Die Anzahl der freien CBP-Kationen nimmt mit zunehmender MoO₃-Bedeckung stetig zu geht ebenfalls erst für MoO₃-Schichtdicken über 30 nm in Sättigung. Dagegen nimmt die Gesamtanzahl der CBP-Kationen bis 9 nm MoO₃ zu und geht danach mit ei-

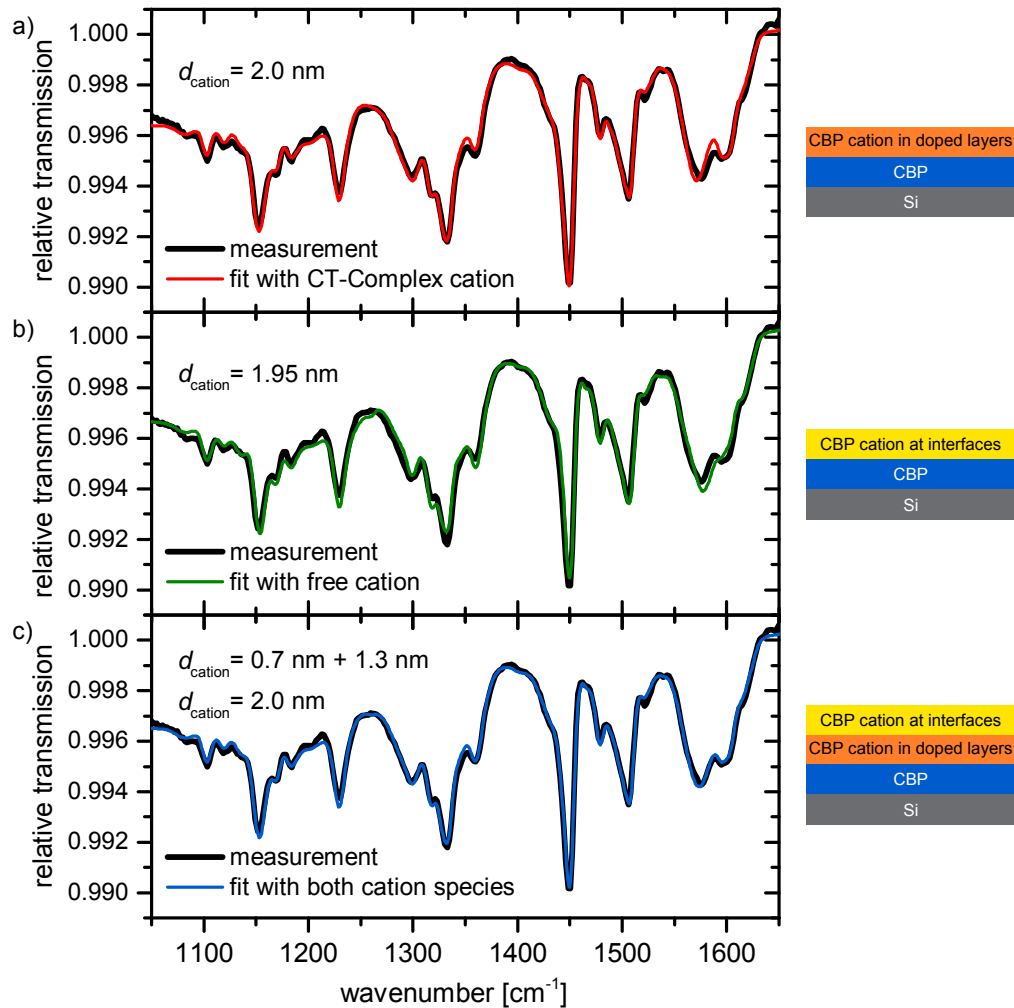


Abbildung 6.18: Experimentelles relatives Transmissionsspektrum von 37 nm MoO₃ auf 14 nm CBP (schwarz) und die mit unterschiedlichen Schichtstapeln in SCOUT angefitzten Spektren (rot, grün und blau). Die verwendeten Schichtstapel sind rechts neben den Spektren gezeigt. Für den Fit aus **a)** wurde nur das Modell der CT-Komplex-Kationen, für den Fit aus **b)** nur das Modell der freien Kationen und für den Fit aus **c)** beide Modelle verwendet. Die aufgedampfte MoO₃-Schicht wurde vernachlässigt, da sie im gewählten Frequenzbereich keine Absorption aufweist.

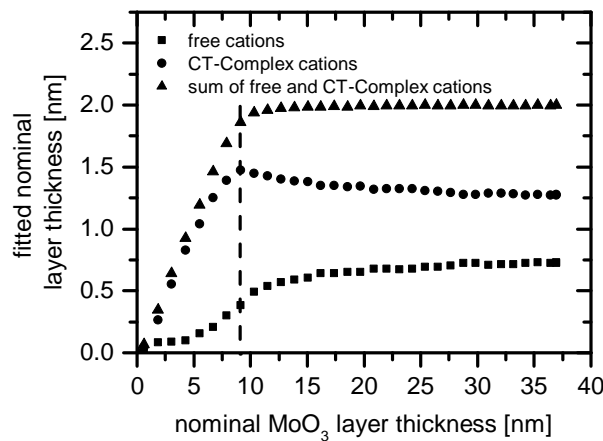


Abbildung 6.19: Im Fitprozess erhaltene nominelle Schichtdicken der CBP-Kation-Schichten aufgetragen gegen die gemessene nominelle Schichtdicke des aufgedampften MoO₃. Die aufsummierte Gesamtschichtdicke der CBP-Kationen ist als Dreiecke, der Anteil der CT-Komplex-Kationen als Kreise und der Anteil der freien Kationen als Quadrate eingezeichnet. Die Schichtdicke der CBP-Schicht unterhalb der MoO₃-Schicht beträgt 14 nm.

nem Wert von 2,0 nm in Sättigung. Es scheint, dass ab 9 nm MoO₃-Schichtdicke CT-Komplex-Kationen zu freien CBP-Kationen umgewandelt werden und daher die Gesamtanzahl konstant bleibt.

Diese Verschiebung der Anteile wird aus den gemessenen Transmissionspektren erst aufgrund der durchgeführten quantitativen Analyse ersichtlich. Da die Kurven in Abbildung 6.19 einen kontinuierlichen Verlauf beschreiben, ist die gefundene Veränderung der Anteile nicht auf zufällige Schwankungen zurückzuführen.

6.2.4. Einfluss der CBP-Schichtdicke

Um den Einfluss der CBP-Schichtdicke auf die oben beschriebene Bildung der CBP-Kationen und damit auf die Bildung der Grenzfläche zwischen CBP und MoO₃ zu untersuchen, wurde das oben beschriebene Experiment für drei weitere CBP-Schichtdicken durchgeführt. Da die Ergebnisse dieser Untersuchungen nicht eindeutig waren sollen sie in zwei Gruppen getrennt von einander vorgestellt und diskutiert werden. Die oben beschriebene Messung an 14 nm CBP wird mit einer Messung von 6 nm CBP verglichen, die nur wenige Tage nach der ersten Messung durchgeführt wurde. Im weiteren werden zwei Messungen an 35 nm und 78 nm CBP vorgestellt, die etwa 10 Monate nach den anderen

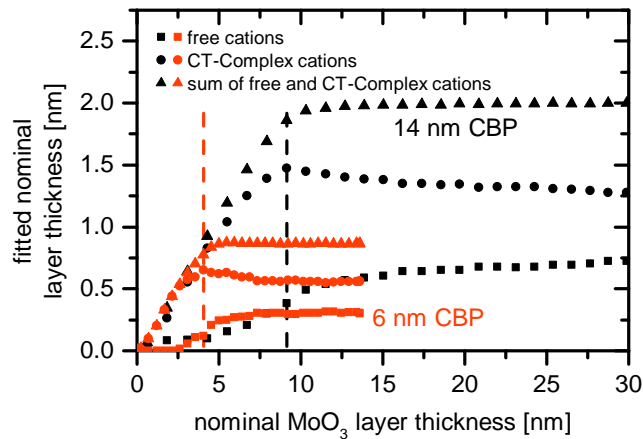


Abbildung 6.20: Im Fitprozess erhaltene nominelle Schichtdicken der CBP-Kation-Schichten aufgetragen gegen die gemessene nominelle Schichtdicke des aufgedampften MoO_3 . Die aufsummierte Gesamtschichtdicke der CBP-Kationen ist als Dreiecke, der Anteil der CT-Komplex-Kationen als Kreise und der Anteil der freien Kationen als Quadrate eingezeichnet. Die Schichtdicken der CBP-Schicht unterhalb der MoO_3 -Schicht betragen 6 nm (rot) und 14 nm (schwarz).

beiden Messungen durchgeführt wurden.

MoO_3 auf 6 nm und 14 nm CBP

Die gemessenen IR-Spektren für 6 nm CBP mit unterschiedlichen MoO_3 -Bedeckungen wurden auf die gleiche Weise ausgewertet, wie oben für die 14 nm dicke CBP-Schicht beschrieben wurde. In Abbildung 6.20 sind die Ergebnisse dieses Fitprozesses für beide CBP-Schichtdicken gezeigt. Auch für 6 nm CBP bedampft mit MoO_3 ergibt sich qualitativ der für 14 nm gefundene Verlauf der CBP-Kation-Schichtdicken. Die Anzahl der CT-Komplex-Kationen in dotierten Schichten nimmt wieder mit der MoO_3 -Bedeckung zu, erreicht bei einer Bedeckung von 4 nm ein Maximum in Höhe von 0,65 nm und nimmt danach bis zu einem Sättigungswert von 0,56 nm für höhere Bedeckungen ab. Die Schichtdicke der freien Kationen nimmt mit zunehmender MoO_3 -Bedeckung kontinuierlich zu und geht erst für höhere MoO_3 -Bedeckungen über 10 nm mit einem Wert von 0,3 nm in Sättigung. Dagegen geht die Gesamtschichtdicke der CBP-Kationen ab 4 nm MoO_3 -Bedeckung bei einem Wert von 0,86 nm in Sättigung.

Im Folgenden soll ein Modell für die Ausbildung der Grenzfläche zwischen CBP und MoO_3 beschrieben werden, das die oben für diese beiden Messungen

gemachten Beobachtungen erklärt.

1. Wird MoO₃ auf CBP aufgedampft, so diffundiert zunächst ein Teil der aufgetragenen MoO₃-Cluster in die CBP-Schicht ein und bildet dort eine dotierte Grenzschicht aus. Daher steigt für niedrige Bedeckungen hauptsächlich der Anteil der CT-Komplex-Kationen. Dieser Anteil erreicht für eine MoO₃-Bedeckung, die von der CBP-Schichtdicke abhängt, einen maximalen Wert, der ebenfalls von der CBP-Schichtdicke abhängt.
2. Ab einer von der CBP-Schichtdicke abhängigen MoO₃-Bedeckung bildet sich eine geschlossene MoO₃-Schicht aus, sodass im weiteren keine MoO₃-Cluster mehr in die CBP-Schicht hinein diffundieren können. Daher steigt die Anzahl der CT-Komplex-Kationen nicht weiter an.
3. Wird die geschlossene MoO₃-Schicht dicker, bildet sich in der dotierten CBP-Grenzschicht aufgrund der energetischen Anpassung eine Raumladungszone aus. In dieser Raumladungszone nimmt entsprechend die Anzahl der freien CBP-Kationen zu.
4. Möglicherweise werden aufgrund des sich in der Raumladungszone ausbildenden elektrischen Feldes einige der zuvor gebildeten CT-Komplexe getrennt, sodass sich freie CBP-Kationen bilden. Mit zunehmender MoO₃-Bedeckung nimmt daher die Anzahl der CT-Komplex-Kationen wieder ab und nur die Anzahl der freien CBP-Kationen nimmt weiter zu.
5. Ist die Raumladungszone komplett ausgebildet geht auch die Anzahl der freien CBP-Kationen und damit die Gesamtanzahl in Sättigung.

MoO₃ auf 35 nm und 78 nm CBP

Zusätzlich zu den Untersuchungen an den dünnen CBP-Schichten wurde MoO₃ auch auf CBP-Schichten mit Dicken von 35 nm und 78 nm aufgedampft und die gemessenen IR-Spektren quantitativ ausgewertet. In Abbildung 6.21 sind die ermittelten Werte der CBP-Kation-Schichtdicken dieser Proben gegen die nominelle MoO₃-Schichtdicke aufgetragen. Für die beiden dickeren CBP-Schichten zeigt sich ein anderes Verhalten als für die beiden zuvor untersuchten dünnere Schichten.

Für die 78 nm dicke CBP-Schicht findet man zwar ebenfalls eine Sättigung der drei Kation-Schichtdicken, jedoch durchläuft die CT-Komplex-Kation-Schichtdicke dabei kein Maximum. Sie nimmt wie die Schichtdicke der freien Kationen kontinuierlich zu und geht einer MoO₃-Bedeckung von etwa 12 nm

6. Ladungstransfer an Grenzflächen organischer Halbleiter

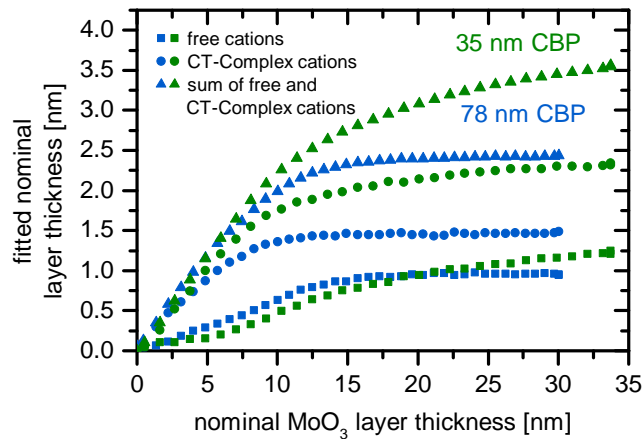


Abbildung 6.21: Im Fitprozess erhaltene nominelle Schichtdicken der CBP-Kation-Schichten aufgetragen gegen die gemessene nominelle Schichtdicke des aufgedampften MoO₃. Die aufsummierte Gesamtschichtdicke der CBP-Kationen ist als Dreiecke, der Anteil der CT-Komplex-Kationen als Kreise und der Anteil der freien Kationen als Quadrate eingezeichnet. Die Schichtdicken der CBP-Schicht unterhalb der MoO₃-Schicht betragen 35 nm (grün) bzw. 78 nm (blau).

mit einem Wert von 1,5 nm in Sättigung. Insgesamt bilden sich für 78 nm CBP mehr Kationen als für 14 nm, wobei der Unterschied nur etwa 20% beträgt.

Die Fits der Spektren der 35 nm dicken CBP-Schicht ergeben einen nochmal anderen Verlauf der Kation-Schichtdicken. In diesem Fall nehmen die Schichtdicken beider CBP-Kationen mit zunehmender MoO₃-Bedeckung immer weiter zu und gehen für den untersuchten Bereich der MoO₃-Schichtdicke bis 35 nm nicht in Sättigung. Es scheint als ob immer mehr MoO₃ in die CBP-Schicht diffundieren kann.

Beide gefundenen Verläufe lassen sich nicht mit dem oben beschriebenen Modell für die Ausbildung der Grenzfläche zwischen CBP und MoO₃ erklären. Vor allem die Tatsache, dass sich für die dünnere 35 nm dicke CBP-Schicht mehr Kationen bilden als für die dickere 78 nm dicke Schicht, passt nicht zur vorher beschriebenen Systematik.

Wie oben schon erwähnt wurden die Messungen an den beiden dünnen Schichten etwa 10 Monate vor den Messungen an den dicken Schichten durchgeführt. Da zwischen diesen Zeitpunkten in der Messkammer andere Materialien untersucht wurden, könnten veränderte Messbedingungen der Grund für die abweichenden Ergebnisse sein. So wurden kurz vor den Messungen an den dickeren CBP-Schichten die oben beschriebenen Untersuchungen zur Dotierung von Mo(tfd)₃ in α -NPD durchgeführt. Möglicherweise haben sich aufgrund

des kurzen Abstandes zwischen diesen Messreihen noch Rückstände des verdampften Mo(tfd)₃ in der Kammer befunden. Diese Rückstände könnten zum Beispiel einen Einfluss auf die Morphologie der aufgedampften CBP-Schichten gehabt haben, was wiederum zu einem geänderten Diffusionsverhalten der MoO₃-Cluster führen könnte.

Es ist anzumerken, dass in allen Fällen das Substrat auf Raumtemperatur war und in der UHV-Kammer in etwa ein Basisdruck von $3 \cdot 10^{-9}$ mbar herrschte. Auch die gewählten Aufdampfraten für CBP und MoO₃ variierten nur wenig und können die beobachteten Unterschiede nicht bewirkt haben.

Da sich aus den durchgeführten Experimenten kein klares Bild ergibt, sind weitere Messungen notwendig. Insgesamt zeigt sich aber, dass die Deposition von MoO₃ auf CBP zu einer Grenzfläche führt, die sich zur invertierten Grenzfläche unterscheidet.

6.2.5. Vergleich der Grenzflächen MoO₃\CBP und CBP\MoO₃

In Abbildung 6.22 sind die Spektren von 14 nm CBP auf 24 nm MoO₃ und von 24 nm MoO₃ auf 14 nm CBP im Bereich zwischen 1050 cm⁻¹ und 1650 cm⁻¹ dargestellt. Obwohl die Schichtdicken der beiden Materialien in beiden Fällen identisch sind, zeigen sich deutliche Unterschiede in den Spektren.

Wird MoO₃ auf CBP aufgedampft (CBP\MoO₃ Grenzfläche), so bilden sich deutlich mehr Kationen. Dies kann an den stärkeren Intensitäten der Absorptionsbanden bei 1153 cm⁻¹ und 1575 cm⁻¹ des CBP-Kations abgelesen werden. Ein entsprechendes Verhalten zeigen auch die Banden bei 1230 cm⁻¹ und 1506 cm⁻¹, die neutralem CBP zugeordnet werden können. Sie sind im Spektrum der MoO₃\CBP Grenzfläche deutlich stärker als im Spektrum der CBP\MoO₃ Grenzfläche. Durch die Diffusion der MoO₃-Cluster in die CBP-Schicht bilden sich insgesamt deutlich mehr Kationen an der Grenzfläche. Fittet man beide Spektren mit den jeweiligen Schichtstapeln in SCOUT an, erhält man für die MoO₃\CBP Grenzfläche eine CBP-Kation-Schichtdicke von 0,4 nm und für die CBP\MoO₃ Grenzfläche eine Schichtdicke von 2,0 nm. Für die CBP\MoO₃ Grenzfläche setzt sich die CBP-Kation-Schichtdicke dabei aus 1,32 nm CT-Komplex-Kationen und 0,68 nm freien Kationen zusammen, während sie für die MoO₃\CBP Grenzfläche vollständig aus freien Kationen besteht.

Ein diesen Beobachtungen entgegengesetztes Ergebnis erhalten MATSUSHIMA ET AL. bei einer vergleichbaren Untersuchung der Grenzfläche zwischen α -NPD und MoO₃ [122]. In ihrer Untersuchung dampften MATSUSHIMA ET AL. 2 nm

6. Ladungstransfer an Grenzflächen organischer Halbleiter

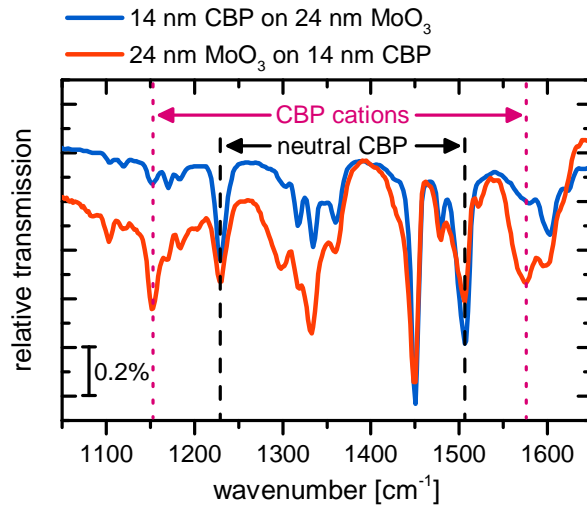


Abbildung 6.22: Experimentelle relative Transmissionspektren von 14 nm CBP auf 24 nm MoO₃ (blau) und von 24 nm MoO₃ auf 14 nm CBP (rot). Jeweils zwei Absorptionsbanden von neutralem CBP (schwarz) und CBP-Kationen (violett) sind mit vertikalen Linien markiert. Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben.

α -NPD auf 10 nm MoO₃ bzw. 10 nm MoO₃ auf 2 nm α -NPD. Aus der Intensität der für den Ladungstransfer zwischen α -NPD und MoO₃ charakteristischen Absorptionsbande bei etwa 7400 cm⁻¹ wird in [122] geschlossen, dass sich an der MoO₃/ α -NPD Grenzfläche mehr Kationen bilden als an der invertierten Grenzfläche. Als Grund für die größere Anzahl an Kationen an der MoO₃/ α -NPD Grenzfläche wird eine bessere Ausrichtung der α -NPD-Moleküle an der Grenzfläche angeführt, die zu einer verstärkten Wechselwirkung mit dem MoO₃ führt.

Eine mögliche Ursache für die Unterschiede der Ergebnisse von Matsushima et al. zu den Ergebnissen der in dieser Arbeit untersuchten Grenzfläche zwischen CBP und MoO₃ könnten die unterschiedlichen Schichtdicken der untersuchten Proben sein. In [122] wurde eine sehr dünne α -NPD-Schicht mit einer Dicke von 2 nm mit MoO₃ bedampft, während die CBP-Schichten in dieser Arbeit mindestens 6 nm dick waren. In die dickeren Schichten konnten möglicherweise mehr MoO₃-Cluster hinein diffundieren und dort mehr Kationen bilden.

Abbildung 6.23 zeigt IR-Spektren von 14 nm CBP auf 100 nm MoO₃, von 3 nm MoO₃ auf 14 nm CBP und einer 21 nm dicken CBP-Schicht, die mit 24 mol% Mo₃O₉ dotiert ist. Die dotierte Schicht wurde von T. GLASER präpariert und vermessen. Die Spektren wurden so gewählt, dass sich in allen drei untersuchten Schichten die gleiche Anzahl an CBP-Kationen befinden. In Abbildung 6.23 a) sind die Spektren im Bereich zwischen 1050 cm⁻¹ und 1650 cm⁻¹ und in b) zwischen 1700 cm⁻¹ und 6000 cm⁻¹ gezeigt. In allen drei Spektren sind die Absorptionsbanden des CBP-Kations bei 1153 cm⁻¹ und 1575 cm⁻¹ in etwa gleich stark. Alle drei IR-Spektren können mit dem optischen

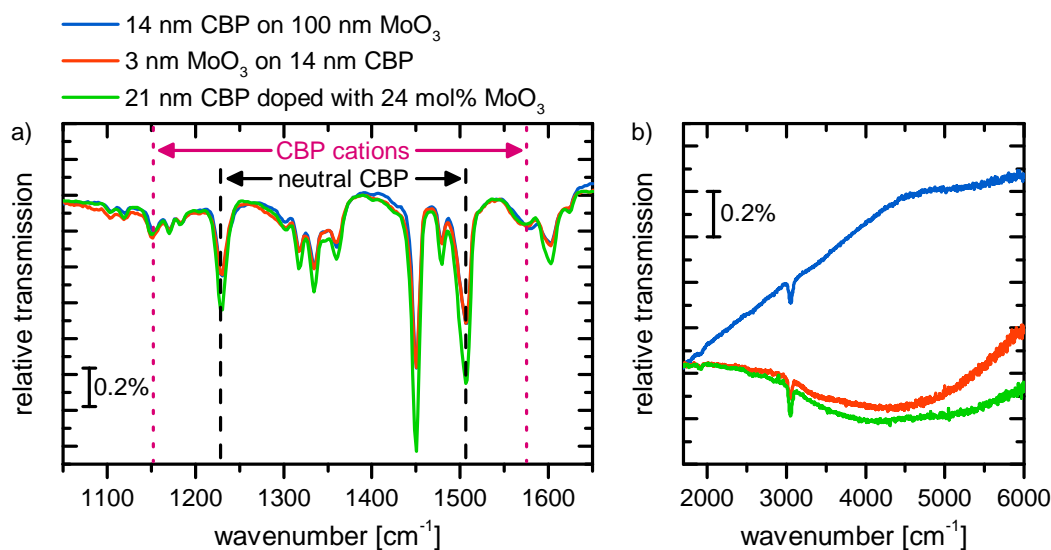


Abbildung 6.23: Experimentelle relative Transmissionsspektren von 14 nm CBP auf 100 nm MoO₃ (blau), von 3 nm MoO₃ auf 14 nm CBP (rot) und von 21 nm CBP dotiert mit 24 mol% MoO₃. Jeweils zwei Absorptionsbanden von neutralem CBP (schwarz) und CBP-Kationen (violett) sind mit vertikalen Linien in Teil a) markiert. Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben.

Modellen der entsprechenden Schichtstapel angefügt werden. Daraus erhält man für die MoO₃\CBP Grenzfläche eine Schichtdicke der freien CBP-Kationen von 0,65 nm. Für die dotierte Schicht erhält man eine Schichtdicke der CT-Komplex-Kationen von 0,63 nm. Die Gesamtschichtdicke der CBP-Kationen für die CBP\MoO₃ Grenzfläche setzt sich aus 0,55 nm CT-Komplex-Kationen und 0,09 nm freien Kationen zusammen. Damit werden in allen drei Schichten die gleiche Anzahl von CBP-Kationen gebildet.

Dennoch tritt in Abbildung 6.23 b) nur für die CBP\MoO₃ Grenzfläche und für die dotierte CBP-Schicht die bereits diskutierte breite Absorptionsbande zwischen 3000 cm⁻¹ und 6000 cm⁻¹ auf. Für die Grenzfläche MoO₃\CBP ist keine breite Absorptionsbande zu beobachten. Das bedeutet, dass an der MoO₃\CBP Grenzfläche keine oder nur sehr wenige CT-Komplexe gebildet werden und die an dieser Grenzfläche gebildeten CBP-Kationen daher nicht in Form von CT-Komplexen vorliegen können. Das Ausbleiben dieser elektronischen Anregung für die freien CBP-Kationen ist gleichzeitig der Beleg dafür, dass es sich bei der Anregung nicht um eine Polaronenabsorption handeln kann. Wäre es eine Polaronenabsorption, müsste diese Absorptionsbande auch auftreten, wenn sich freie CBP-Kationen bilden. Damit ist gezeigt, dass sich bei der Bildung

CT-Komplex-Kationen tatsächlich neue Molekülorbitale ausbilden, die der Grund für die elektronische Anregung sind.

Die beiden verschiedenen CBP-Kationen, die CT-Komplex-Kationen und die freien Kationen, können also zum Einen anhand der exakten Position ihrer charakteristischen Schwingungsbanden und zum Anderen am Auftreten der breiten elektronischen Anregung zwischen 3000 cm^{-1} und 6000 cm^{-1} unterschieden werden.

6.3. Die $\text{MoO}_3/\alpha\text{-NPD}$ Grenzfläche

An der Grenzfläche zwischen $\alpha\text{-NPD}$ und MoO_3 findet ebenfalls ein Ladungstransfer statt. Untersuchungen von LEE ET AL. zeigten, dass sich an der Grenzfläche zwischen 2 nm $\alpha\text{-NPD}$ und einer 5 nm dicken MoO_3 -Schicht eine Grenzflächendipol von 1,75 eV ausbildet und eine Bandverbiegung des HOMOs von 0,15 eV zum Fermi-Niveau hin zu beobachten ist [85]. Ähnliche Ergebnisse mit einem Grenzflächendipol von 2,1 eV berichten auch MEYER ET AL. für 3,2 nm $\alpha\text{-NPD}$ auf 10 nm MoO_3 [115].

Um zu zeigen, dass die oben dargestellte Methode zur Untersuchung von Ladungstransfer an Grenzflächen auch für andere Materialien durchgeführt werden kann und als Vorexperiment zu weiteren zukünftigen Messungen, wurde eine Grenzfläche zwischen $\alpha\text{-NPD}$ und MoO_3 untersucht. Dazu wurden 44 nm MoO_3 auf ein Siliziumsubstrat gedampft. Anschließend wurde mit einer Rate von 3 Å/min $\alpha\text{-NPD}$ auf die MoO_3 -Schicht aufgedampft und während des Aufdampfvorganges kontinuierlich IR-Spektren gemessen. In Abbildung 6.24 b) sind die IR-Spektren verschiedener $\alpha\text{-NPD}$ -Schichten auf MoO_3 im Bereich zwischen 1200 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} gezeigt. Zum Vergleich sind noch simulierte relative Transmissiosspektren von neutralem $\alpha\text{-NPD}$ und $\alpha\text{-NPD}$ -Kationen in Abbildung 6.24 a) dargestellt. Für die Simulation des Spektrums von neutralem $\alpha\text{-NPD}$ wurde das Modell aus Abschnitt 5.2.1 verwendet. Das Spektrum der $\alpha\text{-NPD}$ -Kationen entspricht dem von S. TENGELER, das für dotierte $\alpha\text{-NPD}:\text{MoO}_3$ -Schichten erstellt wurde.

Wird $\alpha\text{-NPD}$ auf MoO_3 aufgedampft, erscheinen Absorptionsbanden im IR-Spektrum, die mit zunehmender Schichtdicke bis etwa 1,5 nm an Intensität zunehmen und danach in Sättigung gehen. Die stärksten Banden liegen bei 1348 cm^{-1} , 1476 cm^{-1} , 1568 cm^{-1} , 1585 cm^{-1} und 1604 cm^{-1} und damit an den Positionen der stärksten Banden des $\alpha\text{-NPD}$ -Kations. Auch die relativen Intensitäten stimmen gut mit denen im Spektrum des $\alpha\text{-NPD}$ -Kations überein. Ab 2,4 nm $\alpha\text{-NPD}$ ändert sich die Form des IR-Spektrums deutlich. Es treten neue Absorptionsbanden auf, deren Intensitäten mit zunehmender Schichtdicke

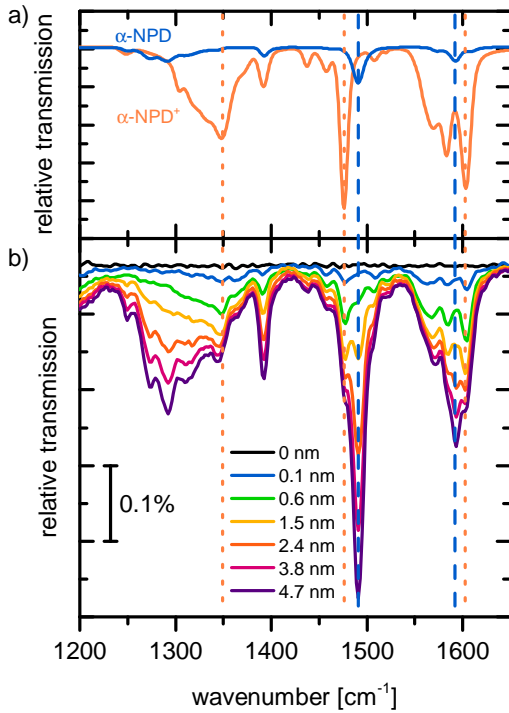


Abbildung 6.24: a) In SCOUT simulierte relative Transmissionsspektren von neutralem $\alpha\text{-NPD}$ (blau) und positiv geladenem $\alpha\text{-NPD}^+$ (orange). b) Experimentelle relative Transmissionsspektren verschiedener $\alpha\text{-NPD}$ -Schichtdicken auf 44 nm MoO_3 . Die zwei stärksten Absorptionsbanden von neutralem $\alpha\text{-NPD}$ sind mit blau gestrichelten Linien und die drei stärksten Absorptionsbanden des $\alpha\text{-NPD}$ -Kations sind mit orange gestrichelten Linien markiert. Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben.

stärker werden. Diese neuen Absorptionsbanden stimmen mit den Banden von neutralem $\alpha\text{-NPD}$ überein. Für dünne Schichten lassen sich die Absorptionsbanden also dem $\alpha\text{-NPD}$ -Kation und für dickere Schichten neutralem $\alpha\text{-NPD}$ zuordnen.

Analog zur Grenzfläche $\text{MoO}_3 \backslash \text{CBP}$ lassen sich auch die Spektren für $\alpha\text{-NPD}$ auf MoO_3 mit den zuvor ermittelten dielektrischen Funktionen für neutrales $\alpha\text{-NPD}$ und $\alpha\text{-NPD}$ -Kationen anfitzen. Es zeigt sich eine deutlich schlechtere Übereinstimmung zwischen Messung und Fit als im Fall für CBP. Daher wurde auch für diese Grenzfläche ein neues Modell für die dielektrische Funktion von $\alpha\text{-NPD}$ -Kationen an Grenzflächen zu MoO_3 erstellt. In Abbildung 6.25 sind die in SCOUT mit den verschiedenen dielektrischen Funktionen für $\alpha\text{-NPD}$ -Kationen simulierten relativen Transmissionsspektren gezeigt. Das Spektrum des $\alpha\text{-NPD}$ -Kations an der Grenzfläche zu MoO_3 zeigt starke Ähnlichkeit mit den Spektren der Kationen, die aus dotierten Schichten von $\alpha\text{-NPD}:\text{MoO}_3$ und $\alpha\text{-NPD}:\text{Mo}(\text{tfd})_3$ ermittelt wurden. Für die Kationen, die an der Grenzfläche gebildet werden, kann ein vollständiger Ladungstransfer $Z = 1$ angenommen werden. Aufgrund der Ähnlichkeit der Spektren ist auch für die Kationen in den dotierten Schichten von $\alpha\text{-NPD}:\text{MoO}_3$ und $\alpha\text{-NPD}:\text{Mo}(\text{tfd})_3$ ein vollständiger Ladungstransfer wahrscheinlich.

6. Ladungstransfer an Grenzflächen organischer Halbleiter

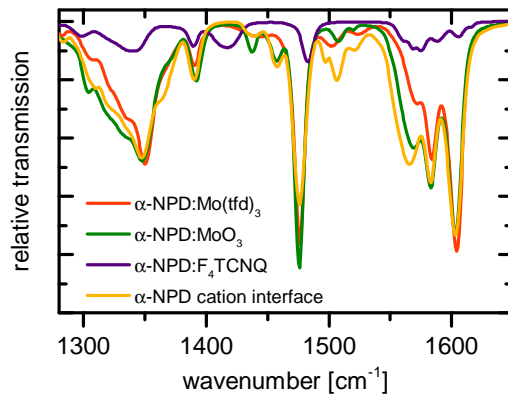


Abbildung 6.25: In SCOUT simulierte relative Transmissionspektren von α -NPD-Kationen, die durch Anfügen von Spektren von α -NPD:Mo(tfd)₃ (rot), α -NPD:MoO₃ (dunkelgrün), α -NPD:F₄TCNQ (lila) und der MoO₃/ α -NPD Grenzfläche (gelb) erhalten wurden.

Mit der experimentellen dielektrischen Funktion des α -NPD-Kations an der Grenzflächen lassen sich die IR-Spektren aus Abbildung 6.24 auch quantitativ auswerten. Dabei wurde analog zur MoO₃/CBP Grenzfläche vorgegangen. Die Fitparameter in SCOUT waren die Schichtdicken von neutralem α -NPD und der α -NPD-Kationen. In Abbildung 6.26 ist die aus den angefügten Werten für die Schichtdicken des Kations berechnete Anzahldichte der α -NPD-Kationen gegen die aus dem Fit erhaltene α -NPD Gesamtschichtdicke aufgetragen. Die Anzahldichte der α -NPD-Kationen nimmt mit zunehmender α -NPD Gesamtschichtdicke zu und geht ab etwa 1,5 nm α -NPD mit einem Wert von etwa $0,7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ in Sättigung. Der ermittelte Verlauf der Anzahl der α -NPD-Kationen wurde wieder mit Gleichung 2.44 angefügt. Sowohl die Anzahl gebildeter Kationen, als auch die aus dem Fit erhaltenen Werte für $\phi_\infty = 3,0 \text{ eV}$ und $k = 1,5 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$ sowie $DOS = 3,6 \cdot 10^{20} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ liegen für α -NPD im gleichen Bereich wie die Werte für CBP. Im Vergleich zeigt sich aber, dass sich bei vergleichbarer MoO₃-Schichtdicke in der α -NPD-Schicht weniger Kationen bilden als in der CBP-Schicht. Der für α -NPD auf 44 nm MoO₃ beobachtete Verlauf ist eher mit dem Verlauf von CBP auf 24 nm MoO₃ vergleichbar.

In Abbildung 6.27 a) sind relative Transmissionsspektren von α -NPD auf MoO₃ im Bereich zwischen 2000 cm^{-1} und 7000 cm^{-1} dargestellt. Neben den Schwingungsbanden bei 3050 cm^{-1} , die C-H Streckschwingungen zuzuordnen sind, tritt in den gezeigten Spektren eine breite Absorptionsbande oberhalb von 5000 cm^{-1} auf. Diese Absorptionsbande ähnelt in Position und Form stark den Absorptionsbanden, die in den Spektren der dotierten Schichten in Abbildung 5.17 gefunden wurden. Das Auftreten der Bande ist mit einem Anstieg der relativen Transmission für höhere Frequenzen mit zunehmender Schichtdicke, aufgrund der Antireflexionseigenschaft von dünnen Schichten, überlagert. Da-

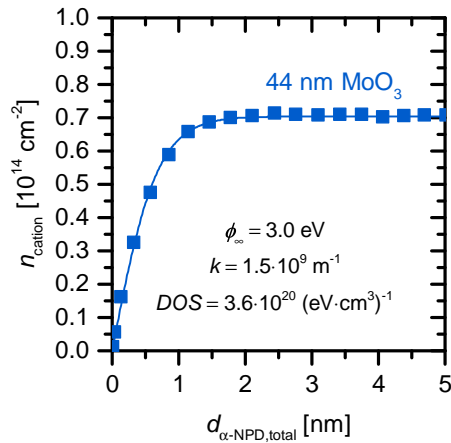


Abbildung 6.26: Anzahldichte der $\alpha\text{-NPD}$ -Kationen aufgetragen gegen die aus dem Fit erhaltene Gesamtschichtdicke der $\alpha\text{-NPD}$ -Schicht. Die MoO_3 -Schicht war 44 nm dick. Die durchgezogene Kurve stellt die angefitte Funktionen dar.

her kann aus Abbildung 6.27 a) nicht direkt abgelesen werden, bis zu welcher Schichtdicke die Intensität der breiten Absorption zunimmt.

Aus diesem Grund wurden inkrementelle Spektren berechnet, welche die spektrale Änderung zwischen zwei Messungen zeigen und in Abbildung 6.27 b) dargestellt sind. Es zeigt sich, dass die inkrementellen Spektren von 0,1 nm, bis 0,9 nm $\alpha\text{-NPD}$ deutliche Absorptionsbanden und die Spektren von 1,1 nm und 1,5 nm $\alpha\text{-NPD}$ schwächere Absorptionsbanden im Bereich oberhalb von 5000 cm^{-1} aufweisen. Die Spektren für dickere Schichten zeigen nur einen Anstieg der relativen Transmission für höhere Frequenzen, der auf die Antireflexionseigenschaft der Schicht zurückgeführt werden kann. Die Intensität der breiten Absorptionsbande nimmt also bis 1,5 nm $\alpha\text{-NPD}$ zu. Damit zeigt sie das gleiche Verhalten wie die Anzahl der $\alpha\text{-NPD}$ -Kationen in Abbildung 6.26 und ist freien $\alpha\text{-NPD}$ -Kationen zuzuordnen. Die genaue Position der Bande kann aus diesen Messungen nicht bestimmt werden. Weitere Messungen im NIR-Bereich sind notwendig, um die exakte Form und die Position des Absorptionsmaximums zu ermitteln. Das Ergebnis kann dann mit den in Abschnitt 5.2.5 dargestellten Werten für dotierte $\alpha\text{-NPD}$ -Schichten verglichen werden. MATSUSHIMA ET AL. beobachteten ebenfalls eine solche breite Absorption in Vis\NIR-Spektren von 2 nm dicken $\alpha\text{-NPD}$ -Schichten auf 10 nm dicken Schichten der Metalloxide MoO_2 , MoO_3 bzw. WO_3 [122]. Die Position dieser Banden wird in [122] mit 7140 cm^{-1} angegeben. Die Absorptionsbande tritt auch in den Vis\NIR-Spektren der invertierten Grenzfläche auf [122].

Anders als bei CBP scheinen nicht nur die CT-Komplex-Kationen von $\alpha\text{-NPD}$, sondern auch die freien $\alpha\text{-NPD}$ -Kationen neue elektronische Absorptionsbanden im NIR zu besitzen. Innerhalb des freien $\alpha\text{-NPD}$ -Kations sind zwei unterschiedliche Anregungen als Ursache für die Absorptionsbanden denkbar.

6. Ladungstransfer an Grenzflächen organischer Halbleiter

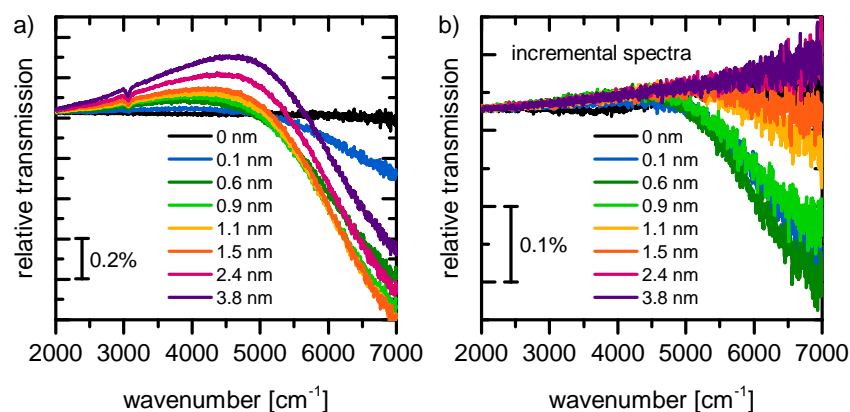


Abbildung 6.27: a) Experimentelle relative Transmissionsspektren verschiedener α -NPD-Schichten auf 44 nm MoO_3 . b) Experimentelle inkrementelle Transmissionsspektren verschiedener α -NPD-Schichten auf 44 nm MoO_3 . Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben.

Das fehlende Elektron lässt einen freien Platz im zuvor vollständig gefüllten HOMO zurück, sodass nun von einem einfach besetzten Molekülorbital, einem sogenannten SOMO, auszugehen ist. Elektronen, die sich in den energetisch darunterliegenden Molekülorbitalen befinden können daher in diesen Zustand angeregt werden und damit die Absorptionsbande verursachen. Außerdem kann sich auch die energetische Struktur innerhalb der des freien α -NPD-Kations so ändern, dass sich eine kleinere Bandlücke zwischen dem SOMO und dem LUMO ergibt, zwischen denen dann ebenfalls eine Anregung stattfinden kann.

7. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Ladungstransfer in dotierten Schichten und an Grenzflächen organischer Halbleiter mit *in-situ* Infrarotspektroskopie untersucht. Zu diesem Zweck wurde ein neuer IR-Analyseaufbau, mit dem Proben im Ultrahochvakuum hergestellt und vermessen werden können, in Betrieb genommen.

Die Untersuchung des Ladungstransfers in dotierten Schichten fand an co-verdampften dünnen Schichten von n-dotiertem CBP und p-dotiertem α -NPD statt. Zur n-Dotierung von CBP wurde der anorganische Dotierstoff Cs_2CO_3 verwendet. Ein Vergleich der Spektren von reinen CBP- und von dotierten CBP: Cs_2CO_3 -Schichten zeigte dotierbedingte spektrale Änderungen im MIR Bereich. Durch die Verwendung eines Modells für die dielektrische Funktion von CBP [64, 83] konnte mit Hilfe der Simulationssoftware SCOUT die dielektrische Funktion des CBP-Anions aus dem Spektrum einer mit (39 ± 3) mol% dotierten Schicht extrahiert werden. Das so erhaltene Spektrum des CBP-Anions wurde anschließend mit dem Ergebnis von quantenchemischen Rechnungen verglichen. Es fand sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem experimentellen und dem theoretisch berechneten Spektrum, sodass die stärksten gemessenen Absorptionsbanden des CBP-Anions berechneten Schwingungsmoden zugeordnet werden konnten. Aus der Abnahme der Intensität der Absorptionsbanden von neutralem CBP konnte für Cs_2CO_3 eine Dotiereffizienz von $(50 \pm 8\%)$ in der CBP-Schicht bestimmt werden. Bei der massenspektrometrischen Analyse des Restgases in der UHV-Kammer wurden Hinweise auf eine Zersetzung von Cs_2CO_3 in Caesiumoxid und CO_2 während des Verdampfens in der UHV-Kammer erhalten. Eine Untersuchung der dotierten Schichten nach dem Ausschleusen aus der UHV-Kammer zeigte eine starke Degradation des Dotiereffekts von Cs_2CO_3 an CBP in Umgebungsluft.

Die p-Dotierung von α -NPD wurde durch Beimischung der metall-organischen Verbindung $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ realisiert. Zunächst wurden dünne Schichten der reinen Materialien auf Silizium hergestellt, wobei sich für $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ sehr schlechte Hafteigenschaften bei RT zeigten. Die gemessenen relativen Transmissionspektren wurden anschließend mit quantenchemisch berechneten Spektren der beiden Materialien verglichen. Wiederum konnten für beide Materialien die stärksten gemessenen Absorptionsbanden den berechneten Schwingungsmoden

7. Zusammenfassung

den zugeordnet werden. In den Spektren der unterschiedlich stark dotierten α -NPD:Mo(tfd)₃-Schichten fanden sich spektrale Änderungen, die mit steigender Dotierkonzentration zunahmen und daher einer Wechselwirkung beider Materialien zugeschrieben werden konnten. Neben neuen Absorptionsbanden im MIR Bereich wurde auch eine breite elektronische Anregung oberhalb von 5000 cm⁻¹ beobachtet. Ein Vergleich der gemessenen Spektren von α -NPD:Mo(tfd)₃ mit Spektren von α -NPD:MoO₃ und α -NPD:F₄TCNQ, in denen ebenfalls solch eine breite Anregung auftrat, zeigte, dass die energetische Position des Absorptionsmaximums vom Dotanten abhängt. Die Position dieser Anregung im Spektrum der dotierten α -NPD:F₄TCNQ-Schicht weist auf die Ausbildung von Ladungstransferkomplexen hin.

Für die unterschiedlichen Materialsysteme konnte jeweils, wieder durch die Identifizierung des Anteils von neutralem CBP im Spektrum der dotierten Schichten, ein Modell für die dielektrische Funktion des α -NPD-Kations erstellt werden. Ein Vergleich dieser experimentellen dielektrischen Funktionen mit quantenchemisch berechneten Spektren für neutrales, teilweise geladenes und vollständig einfach geladenes α -NPD zeigte, dass keines der gemessenen Spektren einem der berechneten Spektren zugeordnet werden kann. Die Position der Absorptionsbande der C-N-Streckschwingung von F₄TCNQ in dotierten α -NPD:F₄TCNQ-Schichten wies für diese Materialkombination auf einen Ladungstransfer von $Z \approx 0,6 e^-$ hin.

Die PES-Messungen, die nach den IR-Messungen an den identischen Proben durchgeführt wurden, zeigten ebenfalls sowohl in den Emissionslinien der elektronischen Kernzustände als auch in den Valenzbandspektren den Dotiereffekt von Mo(tfd)₃ in α -NPD. Aus der Tatsache heraus, dass für moderat dotierte Schichten jeweils Mo(tfd)₃ in nur einem Ladungszustand zu beobachten war, konnte geschlossen werden, dass die Dotiereffizienz von Mo(tfd)₃ in α -NPD 100% beträgt. Durch IR-Messungen an α -NPD:Mo(tfd)₃-Schichten, die auf ein gekühltes Substrat aufgedampft wurden, konnte außerdem gezeigt werden, dass sich auf diese Weise der Haftkoeffizient von Mo(tfd)₃ in dotierten Schichten von etwa 3% bei RT auf etwa 57% bei 120 K erhöhen lässt. Ein Aufwärmen der kalt deponierten Schichten führte zu irreversiblen spektralen Änderungen, die auf eine Umordnung der Moleküle und einer vermehrten Bildung von α -NPD-Kationen in der Schicht hindeuteten.

Ein Vergleich der beiden untersuchten Dotiersysteme zeigte, dass sich die auftretenden Effekte bei der n-Dotierung von CBP mit Cs₂CO₃ besser mit dem ICT-Modell und die bei der p-Dotierung von α -NPD besser mit dem CTC-Modell beschreiben lassen.

Der Ladungstransfer an Grenzflächen wurde an Schichtstapeln von CBP sowie α -NPD und dem Übergangsmetalloxid MoO₃ untersucht. Dabei wurde haupt-

sächlich die Grenzfläche analysiert, welche sich beim Aufdampfen von CBP auf MoO₃ bildet. Es konnte gezeigt werden, dass sich mit *in-situ* IR-Spektroskopie die Bildung positiv geladener CBP-Moleküle nahe der Grenzfläche zu MoO₃ beobachten lässt. Durch Anfiten des Spektrums einer 6,7 nm dicken CBP-Schicht auf 100 nm MoO₃ wurde ein Modell für die dielektrische Funktion von CBP-Kationen, die sich an Grenzflächen bilden, erstellt. Es zeigten sich Abweichungen vom Modell des CBP-Kations in dotierten Schichten, weshalb die beiden Kation-Spezies im Weiteren anhand ihres Schwingungsspektrums in CT-Komplex-Kation sowie freies Kation unterschieden werden konnten. Unter Verwendung der Modelle von neutralem CBP und freien CBP-Kationen wurde die Anzahl gebildeter CBP-Kationen in Abhängigkeit der Gesamtschichtdicke der CBP-Schicht ermittelt. Es zeigte sich, dass die Anzahl der CBP-Kationen bis zu einer CBP-Schichtdicke von etwa 3 nm auf 100 nm MoO₃ zunahm und danach bei einer Flächenladungsdichte von $N(L) \approx 1,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ in Sättigung ging. Durch eine Variation der MoO₃-Schichtdicke stellte sich heraus, dass die Anzahl der gebildeten CBP-Kationen an der Grenzfläche und deren Verlauf stark von der Schichtdicke des darunterliegenden Molybdänoxids abhing. Die Einflüsse der Oberflächenrauheit der unterschiedlichen MoO₃-Schichten und der gewählten Aufdampfraten, sowie des Restgases in der Kammer auf die elektronischen und morphologischen Eigenschaften der MoO₃-Schichten konnten als Ursache für die beobachtete Abhängigkeit ausgeschlossen werden. Als mögliche Erklärung wurde die Wechselwirkung der MoO₃-Schichten mit dem Siliziumsubstrat und der damit einhergehenden Verringerung der Austrittsarbeit dünner MoO₃-Schichten angeführt.

Die beobachteten Verläufe der Anzahl gebildeter CBP-Kationen gegenüber der CBP-Gesamtschichtdicke konnten mit der theoretischen Beschreibung des Ladungstransfers an Grenzflächen mit dem „Simplified Distributed States Model“ qualitativ gut beschrieben werden. Die berechnete Flächenladungsdichte $N(L)$ wurde mit einer aus dem Modell hergeleiteten Funktion angefitet. Als Fitparameter enthielt diese Funktion den Maximalwert der Verschiebung des Fermi-Niveaus an der Grenzfläche und die als konstant angenommene Zustandsdichte innerhalb der Bandlücke der organischen Matrix. Es ergaben sich Werte für diese Fitparameter, die zum Teil unphysikalisch waren und nur schlecht mit gemessenen Potentialverläufen in Einklang gebracht werden konnten.

IR-Messungen an invertierten Grenzflächen zeigten, dass das aufgedampfte MoO₃ in die organischen Schichten diffundiert und dort eine dotierte Grenzschicht ausbildet. An der invertierten Grenzfläche bildeten sich sowohl CT-Komplex-Kationen als auch freie CBP-Kationen. Die Gesamtanzahl der gebildeten Kationen hing dabei von der Schichtdicke der zuerst aufgedampften

7. Zusammenfassung

CBP-Schicht ab. Es konnte jedoch kein systematischer Zusammenhang zwischen den beiden Größen gefunden werden. Es zeigte sich jedoch, dass eine Invertierung der Depositionsabfolge zu einer deutlichen Vergrößerung der Anzahl gebildeter CBP-Kationen führte. Die für die Bildung von CT-Komplexen in CBP charakteristischen elektronischen Anregung oberhalb von 3000 cm^{-1} konnte für die nicht invertierte Grenzfläche nicht beobachtet werden. Dies war ein weiterer Beleg für die Bildung unterschiedlicher CBP-Kation-Spezies.

Auch in den Spektren einer dünnen α -NPD-Schicht auf 44 nm MoO_3 konnten Absorptionsbanden des α -NPD-Kations beobachtet werden. Eine analoge Auswertung dieser Grenzfläche zeigte einen vergleichbaren Verlauf der Anzahl der Kationen in Abhängigkeit der α -NPD Gesamtschichtdicke, der ebenfalls qualitativ mit dem „Simplified Distributed States Model“ gut beschrieben werden kann. In den Spektren dünner α -NPD-Schichten auf MoO_3 konnte im Bereich oberhalb von 5000 cm^{-1} eine breite Anregung beobachtet werden, die der breiten Anregung in dotierten α -NPD-Schichten ähnelt.

Damit wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass sich *in-situ* IR-Spektroskopie sehr gut zur Untersuchung der Ladungstransferprozesse in organischen Halbleitern eignet. In Kombination mit PES-Messungen und quantenchemischen Rechnungen konnten mit dieser zerstörungsfreien Methode Moleküle in ihren unterschiedlichen Ladungszuständen identifiziert und auch quantifiziert werden. Es wurde dabei eine hohe Sensitivität erreicht, die eine Untersuchung auch sehr dünner Schichten mit Flächendichten von weniger als 10^{14} cm^{-2} Molekülen ermöglichte.

Literaturverzeichnis

- [1] TANG, C. W.: *Two-layer organic photovoltaic cell*. Applied Physics Letters, 48(2):183–185, Januar 1986.
- [2] TANG, C. W. und S. A. VANSLYKE: *Organic electroluminescent diodes*. Applied Physics Letters, 51(12):913–915, 1987.
- [3] SARICIFTCI, N. S., D. BRAUN, C. ZHANG, V. I. SRDANOV, A. J. HEEGER, G. STUCKY und F. WUDL: *Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells*. Applied Physics Letters, 62(6):585–587, 1993.
- [4] O’REGAN, B. und M. GRÄTZEL: *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*. Nature, 353(6346):737–740, 1991.
- [5] GRÄTZEL, M.: *Photoelectrochemical cells*. Nature, 414(6861):338–344, 2001.
- [6] GREEN, M. A., A. HO-BAILLIE und H. J. SNAITH: *The emergence of perovskite solar cells*. Nature Photonics, 8(7):506–514, 2014.
- [7] LOVE, J. CHRISTOPHER, LARA A. ESTROFF, JENNAH K. KRIEBEL, RALPH G. NUZZO und GEORGE M. WHITESIDES: *Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology*. Chemical Reviews, 105(4):1103–1170, April 2005.
- [8] MEYER, J., S. HAMWI, T. BULOW, H.-H. JOHANNES, T. RIEDL und W. KOWALSKY: *Highly efficient simplified organic light emitting diodes*. Applied Physics Letters, 91(11):113506, 2007.
- [9] MEYER, J., R. KHALANDOVSKY, P. GÖRRN und A. KAHN: *MoO₃ Films Spin-Coated from a Nanoparticle Suspension for Efficient Hole-Injection in Organic Electronics*. Advanced Materials, 23(1):70–73, 2011.

- [10] KROEGER, M., S. HAMWI, J. MEYER, T. RIEDL, W. KOWALSKY und A. KAHN: *Role of the deep-lying electronic states of MoO₃ in the enhancement of hole-injection in organic thin films*. Applied Physics Letters, 95(12):123301, 2009.
- [11] GREINER, M. T., M. G. HELANDER, W.-M. TANG, Z.-B. WANG, J. QIU und Z.-H. LU: *Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides*. Nature Materials, 11(1):76–81, 2012.
- [12] KRÖGER, M., S. HAMWI, J. MEYER, T. RIEDL, W. KOWALSKY und A. KAHN: *P-type doping of organic wide band gap materials by transition metal oxides: A case-study on Molybdenum trioxide*. Organic Electronics, 10(5):932–938, 2009.
- [13] HAMWI, S.: *Transition Metal Oxides in Organic Light Emitting Diodes*. Doktorarbeit, Technische Universität Braunschweig, 2010.
- [14] HUANG, J., J. BLOCHWITZ-NIMOTH, M. PFEIFFER und K. LEO: *Influence of the thickness and doping of the emission layer on the performance of organic light-emitting diodes with PiN structure*. Journal of Applied Physics, 93(2):838, 2003.
- [15] <http://www.innovationlab.de/de/forschung/spitzencluster-forum-organic-electronics/>. (Stand: 15.09.2014).
- [16] <http://www.innovationlab.de/de/startseite/>. (Stand: 15.09.2014).
- [17] <http://www.innovationlab.de/de/forschung/analytik/ag-pucci/forschung/>. (Stand: 15.09.2014).
- [18] BRENDDEL, R. und D. BORMANN: *An infrared dielectric function model for amorphous solids*. Journal of Applied Physics, 71(1):1–6, 1992.
- [19] GÜNZLER, H und H.-U. GREMLICH: *IR-Spectroscopy: An Introduction*. WILEY-VCH Verlag GmbH Weinheim, 2002.
- [20] STENZEL, O.: *Das Dünnschichtspektrum*. Akademie Verlag GmbH Berlin, 1996.
- [21] SESHADRI, K. S. und R. NORMAN JONES: *The shapes and intensities of infrared absorption bands - A review*. Spectrochimica Acta, 19(6):1013–1085, 1963.

- [22] MARCUS, R. A.: *On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I.* The Journal of Chemical Physics, 24(5):966, 1956.
- [23] MARCUS, R. A.: *Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment.* Reviews of Modern Physics, 65(3):599–610, 1993.
- [24] BÄSSLER, H.: *Charge transport in disordered organic photoconductors a Monte Carlo simulation study.* physica status solidi (b), 175(1):15–56, 1993.
- [25] KNUPFER, M.: *Exciton binding energies in organic semiconductors.* Applied Physics A: Materials Science & Processing, 77(5):623–626, 2003.
- [26] HUNKLINGER, S.: *Festkörperphysik.* Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 1. Auflage Auflage, 2007.
- [27] THUSELT, F.: *Physik der Halbleiterbauelemente.* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1. Auflage Auflage, 2005.
- [28] GAO, W. und A. KAHN: *Controlled p-doping of zinc phthalocyanine by coevaporation with tetrafluorotetracyanoquinodimethane: A direct and inverse photoemission study.* Applied Physics Letters, 79(24):4040, 2001.
- [29] GAO, W. und A. KAHN: *Controlled p doping of the hole-transport molecular material N,N-diphenyl-N,N-bis(1-naphthyl)-1,1-biphenyl-4,4-diamine with tetrafluorotetracyanoquinodimethane.* Journal of Applied Physics, 94(1):359, 2003.
- [30] BRAUN, S. und W. R. SALANECK: *Fermi level pinning at interfaces with tetrafluorotetracyanoquinodimethane (F4-TCNQ): The role of integer charge transfer states.* Chemical Physics Letters, 438(4-6):259–262, 2007.
- [31] WALZER, K., B. MAENNIG, M. PFEIFFER und K. LEO: *Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers.* Chemical Reviews, 107(4):1233–1271, 2007.
- [32] HARADA, K., M. RIEDE, K. LEO, O. HILD und C. ELLIOTT: *Pentacene homojunctions: Electron and hole transport properties and related photovoltaic responses.* Physical Review B, 77(19):195212, 2008.
- [33] BRAUN, S., W. R. SALANECK und M. FAHLMAN: *Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces.* Advanced Materials, 21(14-15):1450–1472, 2009.

- [34] AZIZ, E. F., A. VOLLMER, S. EISEBITT, W. EBERHARDT, P. PINGEL, D. NEHER und N. KOCH: *Localized Charge Transfer in a Molecularly Doped Conducting Polymer*. Advanced Materials, 19(20):3257–3260, 2007.
- [35] SALZMANN, I., G. HEIMEL, S. DUHM, M. OEHZELT, P. PINGEL, B. M. GEORGE, A. SCHNEGG, K. LIPS, R.-P. BLUM, A. VOLLMER und N. KOCH: *Intermolecular Hybridization Governs Molecular Electrical Doping*. Physical Review Letters, 108(3):035502, 2012.
- [36] MÉNDEZ, H., G. HEIMEL, A. OPITZ, K. SAUER, P. BARKOWSKI, M. OEHZELT, J. SOEDA, T. OKAMOTO, J. TAKEYA, J.-B. ARLIN, J.-Y. BALANDIER, Y. GEERTS, N. KOCH und I. SALZMANN: *Doping of Organic Semiconductors: Impact of Dopant Strength and Electronic Coupling*. Angewandte Chemie International Edition, 52(30):7751–7755, 2013.
- [37] CHEN, S.-Y., T.-Y. CHU, J.-F. CHEN, C.-Y. SU und C. H. CHEN: *Stable inverted bottom-emitting organic electroluminescent devices with molecular doping and morphology improvement*. Applied Physics Letters, 89(5):053518, 2006.
- [38] LÜSSEM, B., M. RIEDE und K. LEO: *Doping of organic semiconductors*. physica status solidi (a), 210(1):9–43, 2013.
- [39] LEEM, DONG-SEOK, JAE-HYUN LEE, JANG-JOO KIM und JAE-WOOK KANG: *Highly efficient tandem p-i-n organic light-emitting diodes adopting a low temperature evaporated rhenium oxide interconnecting layer*. Applied Physics Letters, 93(10):103304, 2008.
- [40] YIM, K.-H., G. L. WHITING, C. E. MURPHY, J. J. M. HALLS, J. H. BURROUGHS, R. H. FRIEND und J.-S. KIM: *Controlling Electrical Properties of Conjugated Polymers via a Solution-Based p-Type Doping*. Advanced Materials, 20(17):3319–3324, 2008.
- [41] FORREST, S. R. und M. E. THOMPSON: *Introduction: Organic Electronics and Optoelectronics*. Chemical Reviews, 107(4):923–925, 2007.
- [42] BRÉDAS, J. L., J. P. CALBERT, D. A. DA SILVA FILHO und J. CORNIL: *Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 99(9):5804–5809, 2002.

- [43] OLTHOF, S., S. MEHRAEEN, S. K. MOHAPATRA, S. BARLOW, V. COROPCEANU, J.-L. BRÉDAS, S. R. MARDER und A. KAHN: *Ultralow Doping in Organic Semiconductors: Evidence of Trap Filling*. Physical Review Letters, 109(17):176601, 2012.
- [44] ADAMOVICH, V. I., S. R. FORREST, P. I. DJUROVICH, A. TAMAYO, M. E. THOMPSON, B. W. D'ANDRADE und S. R. FORREST: *New charge-carrier blocking materials for high efficiency OLEDs*. Organic Electronics, 4(2-3):77–87, 2003.
- [45] TOKITO, S, K. NODA und Y. TAGA: *Metal oxides as a hole-injecting layer for an organic electroluminescent device*. Journal of Physics D: Applied Physics, 29(11):2750–2753, 1996.
- [46] WU, C.-I., C.-T. LIN, Y.-H. CHEN, M.-H. CHEN, Y.-J. LU und C.-C. WU: *Electronic structures and electron-injection mechanisms of cesium-carbonate-incorporated cathode structures for organic light-emitting devices*. Applied Physics Letters, 88(15):152104, 2006.
- [47] SHEN, Z.: *Three-Color, Tunable, Organic Light-Emitting Devices*. Science, 276(5321):2009–2011, 1997.
- [48] LEE, T.-W., T. BEIERLEIN, B.-K. CHOI, M.-S. KIM, D. W. SHIN und JU. KIDO: *High-efficiency stacked white organic light-emitting diodes*. Applied Physics Letters, 92(4):043301, 2008.
- [49] ROSENOW, T. C., M. ACIK, S. REINEKE, S. OLTHOF, B. LÜSSEM und K. LEO: *Highly efficient white organic light-emitting diodes based on fluorescent blue emitters*. Journal of Applied Physics, 108(11):113113, 2010.
- [50] HAMWI, S., J. MEYER, M. KRÖGER, T. WINKLER, M. WITTE, T. RIEDL, A. KAHN und W. KOWALSKY: *The Role of Transition Metal Oxides in Charge-Generation Layers for Stacked Organic Light-Emitting Diodes*. Advanced Functional Materials, 20(11):1762–1766, 2010.
- [51] CRISPIN, X., V. GESKIN, A. CRISPIN, J. CORNIL, R. LAZZARONI, W. R. SALANECK und J.-L. BRÉDAS: *Characterization of the Interface Dipole at Organic/Metal Interfaces*. Journal of the American Chemical Society, 124(27):8131–8141, 2002.

- [52] ISHII, H., K. SUGIYAMA, E. ITO und K. SEKI: *Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces*. Advanced Materials, 11(8):605–625, 1999.
- [53] SCHLAF, R., C. D. MERRITT, L. A. CRISAFULLI und Z. H. KAFABI: *Organic semiconductor interfaces: Discrimination between charging and band bending related shifts in frontier orbital line-up measurements with photoemission spectroscopy*. Journal of Applied Physics, 86(10):5678, 1999.
- [54] HILL, I. G., A. J. MAKINEN und Z. H. KAFABI: *Distinguishing between interface dipoles and band bending at metal/tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum interfaces*. Applied Physics Letters, 77(12):1825–1827, 2000.
- [55] MANKEL, E., C. HEIN, M. KÜHN und T. MAYER: *Electric potential distributions in space charge regions of molecular organic adsorbates using a simplified distributed states model: Electric potential distributions in space charge regions of molecular organic adsorbates*. physica status solidi (a), 211(9):1–9, 2014.
- [56] SCHOTTKY, W: *Vereinfachte und erweiterte Theorie der Randschichtgleichrichter*. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 118(9):539–592, 1942.
- [57] MANKEL, E.: *Elektronische Eigenschaften von Heterosystemen organischer und anorganischer Halbleiter: Präparation, Modifikation und Charakterisierung von Grenzflächen und Kompositen*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2011.
- [58] OTTINGER, O. M., C. MELZER und H. VON SEGGERN: *Pitfalls in Kelvin probe measurements*. Journal of Applied Physics, 106(2):023704, 2009.
- [59] LANGE, I., J.C. BLAKESLEY, J. FRISCH, A. VOLLMER, N. KOCH und D. NEHER: *Band Bending in Conjugated Polymer Layers*. Physical Review Letters, 106(21):216402, 2011.
- [60] AZIZ, H., Z. POPOVIC, S. XIE, A.-M. HOR, N.-X. HU, C. TRIPP und G. XU: *Humidity-induced crystallization of tris (8-hydroxyquinoline) aluminum layers in organic light-emitting devices*. Applied Physics Letters, 72(7):756, 1998.

- [61] AZIZ, H. und Z. D. POPOVIC: *Degradation Phenomena in Small-Molecule Organic Light-Emitting Devices*. Chemistry of Materials, 16(23):4522–4532, 2004.
- [62] BURROWS, P. E., V. BULOVIC, S. R. FORREST, L. S. SAPOCHAK, D. M. MCCARTY und M. E. THOMPSON: *Reliability and degradation of organic light emitting devices*. Applied Physics Letters, 65(23):2922, 1994.
- [63] MANDLIK, P., L. HAN, S. WAGNER, J. A. SILVERNAIL, R.-Q. MA, M. HACK und J. J. BROWN: *Diffusion of atmospheric gases into barrier-layer sealed organic light emitting diodes*. Applied Physics Letters, 93(20):203306, 2008.
- [64] GLASER, T.: *Infrarotspektroskopische Untersuchung der p-Dotierung organischer Halbleiter mit Übergangsmetalloxiden*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2013.
- [65] SAIVE, R: *Investigation of the Potential Distribution within Organic Solar Cells by Scanning Kelvin Probe Microscopy*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2013.
- [66] KÜHN, M.: *Korrelation morphologischer und elektronischer Eigenschaften von dotierten organischen Halbleitersystemen*. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2012.
- [67] *Vertex 80v Benutzerhandbuch*. BRUKER OPTIK GmbH Ettlingen, 2006.
- [68] BECK, S.: *Infrarotspektroskopie an organischen Charge-Transfer-Komplexen*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2011.
- [69] <http://www.pfeiffer-vacuum.de>. Broschüre Prisma Plus, Pfeiffer Vacuum GmbH (Stand: 13.08.2014).
- [70] <http://www.pfeiffer-vacuum.de>. Betriebsanleitung QMG 220, Pfeiffer Vacuum GmbH (Stand: 13.08.2014).
- [71] HUANG, J., Z. XU und Y. YANG: *Low-Work-Function Surface Formed by Solution-Processed and Thermally Deposited Nanoscale Layers of Cesium Carbonate*. Advanced Functional Materials, 17(12):1966–1973, 2007.

- [72] BRIERE, T. R. und A. H. SOMMER: *Low-work-function surfaces produced by cesium carbonate decomposition*. Journal of Applied Physics, 48(8):3547, 1977.
- [73] LI, Y., D.-Q. ZHANG, L. DUAN, R. ZHANG, L.-D. WANG und Y. QIU: *Elucidation of the electron injection mechanism of evaporated cesium carbonate cathode interlayer for organic light-emitting diodes*. Applied Physics Letters, 90(1):012119, 2007.
- [74] KANG, J.-W., S.-H. LEE, H.-D. PARK, W.-I. JEONG, K.-M. YOO, Y.-S. PARK und J.-J. KIM: *Low roll-off of efficiency at high current density in phosphorescent organic light emitting diodes*. Applied Physics Letters, 90(22):223508, 2007.
- [75] BALDO, M. A., S. LAMANSKY, P. E. BURROWS, M. E. THOMPSON und S. R. FORREST: *Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence*. Applied Physics Letters, 75(1):4–6, 1999.
- [76] KANNO, H., R. J. HOLMES, Y. SUN, S. KENA-COHEN und S. R. FORREST: *White Stacked Electrophosphorescent Organic Light-Emitting Devices Employing MoO₃ as a Charge-Generation Layer*. Advanced Materials, 18(3):339–342, 2006.
- [77] HAMWI, S., J. MEYER, T. WINKLER, T. RIEDL und W. KOWALSKY: *p-type doping efficiency of MoO₃ in organic hole transport materials*. Applied Physics Letters, 94(25):253307, 2009.
- [78] SCHWARTZ, G., T.-H. KE, C.-C. WU, K. WALZER und K. LEO: *Balanced ambipolar charge carrier mobility in mixed layers for application in hybrid white organic light-emitting diodes*. Applied Physics Letters, 93(7):073304, 2008.
- [79] WANG, H., K. P. KLUBEK und C. W. TANG: *Current efficiency in organic light-emitting diodes with a hole-injection layer*. Applied Physics Letters, 93(9):093306, 2008.
- [80] QI, Y., T. SAJOTO, S. BARLOW, E.-G. KIM, J.-L. BRÉDAS, S. R. MARDER und A. KAHN: *Use of a High Electron-Affinity Molybdenum Dithiolene Complex to p-Dope Hole-Transport Layers*. Journal of the American Chemical Society, 131(35):12530–12531, 2009.

- [81] LEE, J.-H., D.-S. LEEM, H.-J. KIM und J.-J. KIM: *Effectiveness of p-dopants in an organic hole transporting material*. Applied Physics Letters, 94(12):123306, 2009.
- [82] MEYER, J., S. HAMWI, M. KRÖGER, W. KOWALSKY, T. RIEDL und A. KAHN: *Transition Metal Oxides for Organic Electronics: Energetics, Device Physics and Applications*. Advanced Materials, 24(40):5408–5427, 2012.
- [83] GLASER, T., S. BECK, B. LUNKENHEIMER, D. DONHAUSER, A. KÖHN, M. KRÖGER und A. PUCCI: *Infrared study of the MoO₃ doping efficiency in 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP)*. Organic Electronics, 14(2):575–583, 2013.
- [84] KWON, Y., Y. KIM, H. LEE, C. LEE und J. KWAK: *Composite film of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) and MoO₃ as an efficient hole injection layer for polymer light-emitting diodes*. Organic Electronics, 15(6):1083–1087, 2014.
- [85] LEE, H., S. W. CHO, K. HAN, P. E. JEON, C.-N. WHANG, K. JEONG, K. CHO und Y. YI: *The origin of the hole injection improvements at indium tin oxide/molybdenum trioxide/N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine interfaces*. Applied Physics Letters, 93(4):043308, 2008.
- [86] MEYER, J., M. KRÖGER, S. HAMWI, F. GNAM, T. RIEDL, W. KOWALSKY und A. KAHN: *Charge generation layers comprising transition metal-oxide/organic interfaces: Electronic structure and charge generation mechanism*. Applied Physics Letters, 96(19):193302, 2010.
- [87] BERKOWITZ, J., MARK G. INGRAM und W. A. CHUPKA: *Polymeric Gaseous Species in the Sublimation of Molybdenum Trioxide*. The Journal of Chemical Physics, 26(4):842, 1957.
- [88] HIRUTA, Y., M. KITAO und S. YAMADA: *Absorption Bands of Electrochemically-Colored Films of WO₃, MoO₃ and MoW_{1-x}O₃*. Japanese Journal of Applied Physics, 23(12):1624–1627, 1984.
- [89] THEISS, W.: *Scout 3.77*. Hard- and Software, Aachen, Germany, 2014.
- [90] WETZEL, S.: *Dampfdruckmessungen und infrarotspektroskopische Untersuchung der Kondensation und des Temporns von Siliziummonoxid*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2008.

- [91] <http://www.turbomole.com>. (Stand: 15.09.2014).
- [92] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>. (Stand: 15.07.2014).
- [93] SPIKER, R. C. und L. ANDREWS: *Matrix reactions of Na, K, Rb, and Cs atoms with N₂O: Infrared spectra and geometries of K₂O, Rb₂O, and Cs₂O*. The Journal of Chemical Physics, 58(2):713–721, 1973.
- [94] DONHAUSER, D., M. PFANNMÖLLER, L. DIETERLE, K. SCHULTHEISS, R. R. SCHRÖDER, W. KOWALSKY und M. KRÖGER: *Observation of Filamentous Nanostructures in Organic-Inorganic Composite Thin Films Deposited by Co-Evaporation*. Advanced Functional Materials, Seiten 2130–2136, 2012.
- [95] HALLS, M. D., C. P. TRIPP und H. BERNHARD SCHLEGEL: *Structure and infrared (IR) assignments for the OLED material: N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (NPB)*. Physical Chemistry Chemical Physics, 3(11):2131–2136, 2001.
- [96] TENGELER, S.: *Analyse dotierbedingter spektraler Änderungen am System α -NPD:MoO₃ mit Infrarot-Spektroskopie*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2012.
- [97] LEE, J.-H., D.-S. LEEM und J.-J. KIM: *Effect of host organic semiconductors on electrical doping*. Organic Electronics, 11(3):486–489, 2010.
- [98] LEE, J.-H., H.-M. KIM, K.-B. KIM, R. KABE, P. JR. ANZENBACHER und J.-J. KIM: *Homogeneous dispersion of organic p-dopants in an organic semiconductor as an origin of high charge generation efficiency*. Applied Physics Letters, 98(17):173303, 2011.
- [99] MATSUSHIMA, T., Y. KINOSHITA und H. MURATA: *Formation of Ohmic hole injection by inserting an ultrathin layer of molybdenum trioxide between indium tin oxide and organic hole-transporting layers*. Applied Physics Letters, 91(25):253504, 2007.
- [100] MATSUSHIMA, T., G.-H. JIN, YO. KANAI, T. YOKOTA, S. KITADA, T. KISHI und H. MURATA: *Interfacial charge transfer and charge generation in organic electronic devices*. Organic Electronics, 12(3):520–528, 2011.

- [101] PINGEL, P. und D. NEHER: *Comprehensive picture of p-type doping of P3HT with the molecular acceptor F4TCNQ*. Physical Review B, 87(11), 2013.
- [102] NANOVA, D., S. BECK, M. ALT, T. GLASER, A. PUCCI, K. SCHULTHEISS, L. DIETERLE, R. R. SCHRÖDER, J. PFLAUM, W. KOWALSKY und M. KRÖGER: *Phase separation in ternary charge-transfer-complexes*. Applied Physics A, 112(4):1019–1025, 2013.
- [103] TORRANCE, J. B., J. J. MAYERLE, K. BECHGAARD, B. D. SILVERMAN und Y. TOMKIEWICZ: *Comparison of two isostructural organic compounds, one metallic and the other insulating*. Physical Review B, 22(10):4960, 1980.
- [104] MENEGHETTI, M. und C. PECILE: *Charge-transfer organic crystals: Molecular vibrations and spectroscopic effects of electron-molecular vibration coupling of the strong electron acceptor TCNQF 4*. The Journal of Chemical Physics, 84(8):4149–4162, 1986.
- [105] CHAPPELL, J. S., A. N. BLOCH, W. A. BRYDEN, M. MAXFIELD, T. O. POEHLER und D. O. COWAN: *Degree of charge transfer in organic conductors by infrared absorption spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society, 103(9):2442–2443, 1981.
- [106] NANOVA, D., S. BECK, A. FUCHS, T. GLASER, C. LENNARTZ, W. KOWALSKY, A. PUCCI und M. KRÖGER: *Charge transfer in thin films of donor-acceptor complexes studied by infrared spectroscopy*. Organic Electronics, 13(7):1237–1244, 2012.
- [107] GERBERT, D.: *Infrarotspektroskopische Untersuchungen an dotierten und undotierten organischen Halbleitern*. Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2013.
- [108] EMGE, T. J., W. A. BRYDEN, F. M. WIYGUL, D. O. COWAN, T. J. KISTENMACHER und A. N. BLOCH: *Structure of an organic charge-transfer salt derived from dibenzotetrathiafulvalene and tetrakisfluorotetracyanoquinodimethane (DBTTF-TCNQF₄)*. Observation of a high-temperature phase transition. The Journal of Chemical Physics, 77(6):3188–3197, 1982.
- [109] KUSKE, L.: *Dotierung von organischen Halbleitern*. Bachelorarbeit, Technische Universität Berlin, 2014.

- [110] QI, Y., T. SAJOTO, M. KRÖGER, A. M. KANDABAROW, W. PARK, S. BARLOW, E.-G. KIM, L. WIELUNSKI, L. C. FELDMAN, R. A. BARTYNSKI, J.-L. BRÉDAS, S. R. MARDER und A. KAHN: *A Molybdenum Dithiolene Complex as p-Dopant for Hole-Transport Materials: A Multitechnique Experimental and Theoretical Investigation*. Chemistry of Materials, 22(2):524–531, 2009.
- [111] GLASER, T.: *Infrarotspektroskopie und Photolumineszenzmessungen an Emitterschichten für organische Leuchtdioden*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2009.
- [112] SAITO, Y., C. KAITO und T. NAIKI: *Structure of thin amorphous MoO₃ films prepared by vacuum-deposition*. Journal of Crystal Growth, 79(1):436–442, 1986.
- [113] LIN, C.-T., C.-H. YEH, M.-H. CHEN, S.-H. HSU, C.-I. WU und T.-W. PI: *Influences of evaporation temperature on electronic structures and electrical properties of molybdenum oxide in organic light emitting devices*. Journal of Applied Physics, 107(5):053703, 2010.
- [114] GREINER, M. T., LI. CHAI, M. G. HELANDER, W.-M. TANG und Z.-H. LU: *Metal/Metal-Oxide Interfaces: How Metal Contacts Affect the Work Function and Band Structure of MoO₃*. Advanced Functional Materials, 23(2):215–226, 2013.
- [115] MEYER, J., A. SHU, M. KRÖGER und A. KAHN: *Effect of contamination on the electronic structure and hole-injection properties of MoO₃/organic semiconductor interfaces*. Applied Physics Letters, 96(13):133308, 2010.
- [116] IRFAN, H., H. DING, Y. GAO, C. SMALL, D. Y. KIM, J. SUBBIAH und F. SO: *Energy level evolution of air and oxygen exposed molybdenum trioxide films*. Applied Physics Letters, 96(24):243307, 2010.
- [117] HENZLER, M. und W. GÖPEL: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner Studienbücher, Stuttgart, 2. Auflage Auflage, 1994.
- [118] PAPADOPOULOS, T. A., J. MEYER, H. LI, Z. GUAN, A. KAHN und J.-L. BRÉDAS: *Nature of the Interfaces Between Stoichiometric and Under-Stoichiometric MoO₃ and 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl: A Combined Theoretical and Experimental Study*. Advanced Functional Materials, 23(48):6091–6099, 2013.

- [119] LI, G., C. W CHU, V. SHROTRIYA, J. HUANG und Y. YANG: *Efficient inverted polymer solar cells*. Applied Physics Letters, 88(25):253503, 2006.
- [120] NAKAYAMA, Y., K. MORII, Y. SUZUKI, H. MACHIDA, S. KERA, N. UENO, H. KITAGAWA, Y. NOGUCHI und H. ISHII: *Origins of Improved Hole-Injection Efficiency by the Deposition of MoO₃ on the Polymeric Semiconductor Poly(dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole)*. Advanced Functional Materials, 19(23):3746–3752, 2009.
- [121] ZHAO, Y., J. ZHANG, S. LIU, Y. GAO, X. YANG, K. S. LECK, A. P. ABIYASA, Y. DIVAYANA, E. MUTLUGUN, S. T. TAN, Q. XIONG, H. V. DEMIR und X. W. SUN: *Transition metal oxides on organic semiconductors*. Organic Electronics, 15(4):871–877, 2014.
- [122] MATSUSHIMA, T. und H. MURATA: *Charge transfer-induced horizontal orientation of organic molecules near transition metal oxide surfaces*. Organic Electronics, 14(4):1149–1156, 2013.

A. Anhang

A.1. Vom Interferogramm zum Einkanalspektrum

In Abbildung A.1 a) ein gemessenes Interferogramm und in Abbildung A.1 b) das daraus berechnete IR-Spektrum dargestellt. Das gezeigte IR-Spektrum ist ein sogenanntes Einkanalspektrum und weist noch viele Einflüsse auf, die nicht auf die untersuchte Probe zurückzuführen sind. Die Form des Spektrums ähnelt der theoretischen Abstrahlcharakteristik des als Lichtquelle verwendeten Siliziumcarbid-Stabes, der als Planckscher Strahler angesehen werden kann. Zudem beeinflussen die verschiedenen optischen Bauelemente im Spektrometer, wie Spiegel und Strahlteiler, die Form des Einkanalspektrums. Zusätzlich kann vorhandenes Restgas zu zeitlich veränderbaren Absorptionsbanden führen.

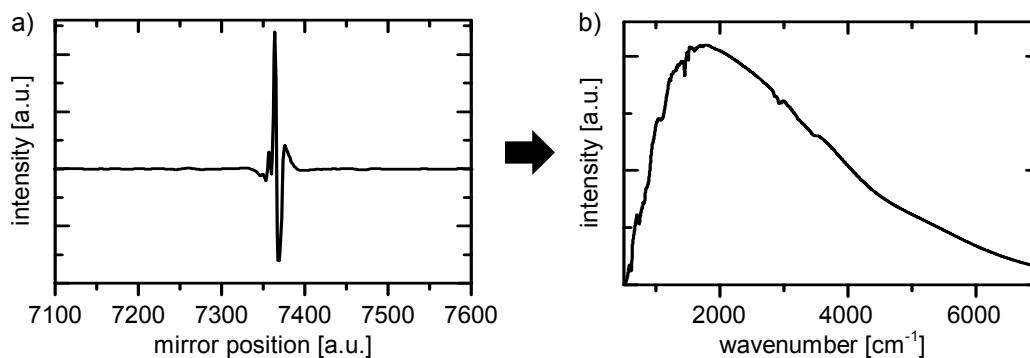


Abbildung A.1: a) Ausschnitt eines gemessenen Interferogramms. b) Durch Fourier-Transformation erhaltenes Einkanalspektrum.

A.2. Die dielektrische Funktion von CBP

Abbildung A.2 a) zeigt ein experimentelles relatives Transmissionsspektrum von 64 nm CBP auf Silizium und den dazugehörigen Fit. Außerdem sind in Abbildung A.2 b) der Real- und Imaginärteil der experimentellen dielektrischen Funktion von CBP dargestellt. Da bei der Erstellung des Modells eine mit der Quarzwaage ermittelte Schichtdicke angenommen wurde, haben die Oszillatorstärken in der dielektrischen Funktion eine Ungenauigkeit von 5% [64]. Aus diesem Grund wird für jede Schichtdicke oder jeden Gewichtungsfaktor, die anhand eines Fits mit dieser dielektrischen Funktion bestimmt werden, ebenfalls ein Fehler von 5% angenommen.

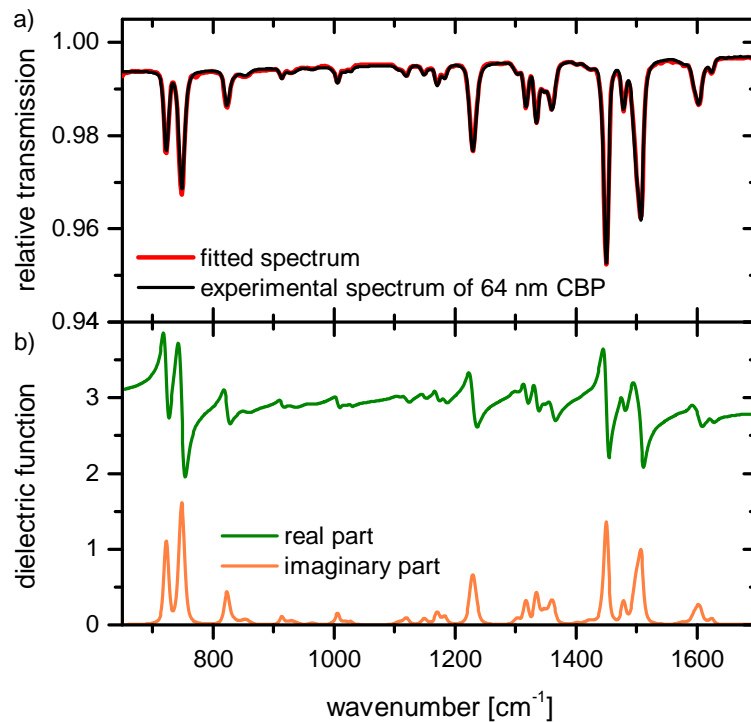


Abbildung A.2: a) Experimentelles relatives Transmissionsspektrum von 64 nm CBP auf Silizium (schwarz) und der dazugehörige Fit (rot). b) Real- (grün) und Imaginärteil (orange) der dielektrischen Funktion von CBP.

A.3. Bestimmung des Fehlers der Gewichtungsfaktoren

Wie oben erwähnt müssen zur Bestimmung des Fehlers der Gewichtungsfaktoren $1 - c = 0,68$ und $c = 0,32$ insgesamt drei Fehlerquellen betrachtet werden:

- Die Ungenauigkeit der angenommenen CBP-Schichtdicke aus der Bestimmung mit der Quarzwaage von 5%, bezogen auf die Schichtdicke von 37,4 nm:

Weicht die tatsächliche Schichtdicke um 5% nach unten ab, nimmt man bei der Bestimmung von $1 - c$ also nur $0,95 * 37,4 \text{ nm} = 35,53 \text{ nm}$ CBP in der Schicht an, so muss ein entsprechend größerer Wert von $1 - c = 0,68/0,95 \approx 0,716$ gewählt werden um die gleiche Bandenintensität im Spektrum zu erhalten. Analog erhält man für eine um 5% größere Schichtdicke $1 - c = 0,68/1,05 \approx 0,648$. Daher kann man diesen Effekt mit $1 - c = 0,68 \pm 0,036$ abschätzen.

- Die Ungenauigkeit der Oszillatorstärken in der dielektrischen Funktion von 5%:

Aus dem relativen Fehler der Oszillatorstärken in der dielektrischen Funktion für neutrales CBP von 5% ergibt sich auch ein relativer Fehler von 5% des Gewichtungsfaktors, sodass sich aus dieser Fehlerquelle $1 - c = 0,68 \pm 0,034$ ergibt.

- Der Fehler bei der Bestimmung von $1 - c$ durch Anpassung des simulierten an das experimentelle Spektrum:

Die Bestimmung des Wertes für $1 - c$ ist ebenfalls fehlerbehaftet, da hierbei eine subjektive Einschätzung der Fitqualität vorgenommen wurde. Durch Variation des Wertes innerhalb einer vertretbaren Abweichung ergibt sich ein absoluter Fehler von 0,01 und damit $1 - c = 0,68 \pm 0,01$.

Die einzelnen Fehler lassen sich über eine quadratische Fehlerfortpflanzung zu einem Gesamtfehler für $1 - c$ zusammenfassen. Es ergibt sich $1 - c = 0,68 \pm 0,05$.

A.4. Die dielektrische Funktion von α -NPD

In Abbildung A.3 a) ist das zum Anfitten verwendete relative Transmissionspektrum von 53 nm α -NPD auf Silizium zusammen mit dem daran angepassten Fit gezeigt. Zusätzlich ist in Abbildung A.3 b) die aus dem Modell berechnete dielektrische Funktion von α -NPD dargestellt.

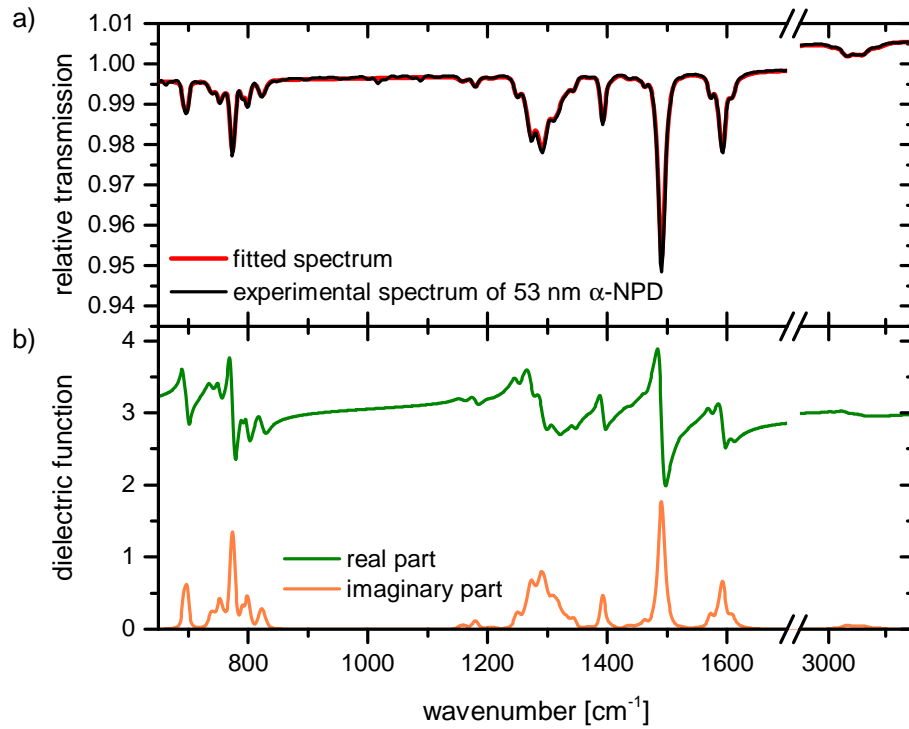


Abbildung A.3: a) Experimentelles relatives Transmissionspektrum von 53 nm α -NPD auf Silizium (schwarz) und der dazugehörige Fit (rot). b) Verwendetes Modell der dielektrischen Funktion (grün: Realteil; orange: Imaginärteil).

A.5. Die dielektrische Funktion von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$

In Abbildung A.4 a) ist das gemessene Transmissionsspektrum von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ auf Silizium und der erhaltene Fit gezeigt. Zusätzlich ist in Abbildung A.4 b) die mit Fit ermittelte dielektrische Funktion von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ gezeigt. Im Vergleich zu den anderen in dieser Arbeit erstellten Modellen enthält das Modell für $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ Oszillatoren mit sehr großen Oszillatorstärken. Diese führen dazu, dass der Realteil der dielektrischen Funktion im Bereich zwischen 1200 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} negativ wird. Für so einen Fall spricht man von „starken Oszillatoren“ im Gegensatz zu „schwachen Oszillatoren“ für den Fall $\text{Re}(\epsilon(\omega)) > 0$. Die großen Oszillatorstärken sind auf die Kombination der relativ starken Absorptionsbanden und der niedrigen geschätzten Schichtdicke zurückzuführen. Verwendet man eine höhere Schichtdicke von zum Beispiel 12 nm beim Anfitzen, so erhält man ein Modell bei dem der Realteil der dielektrischen Funktion nicht kleiner 0 wird.

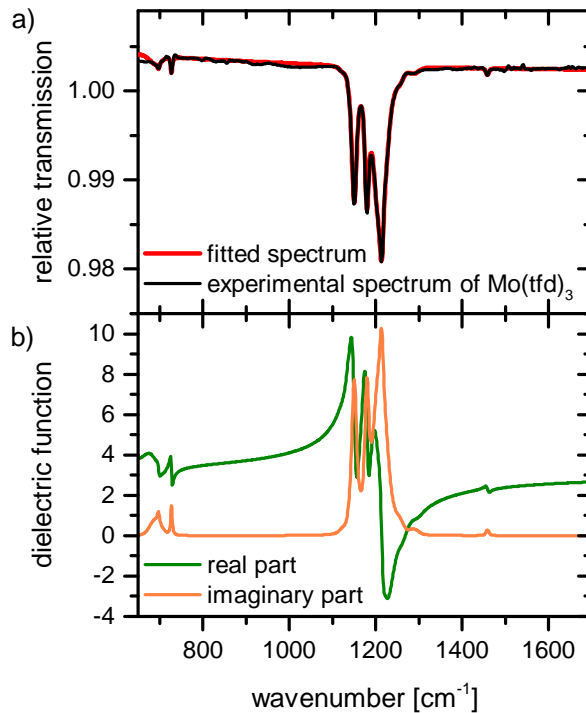


Abbildung A.4: a) Experimentelles relatives Transmissionsspektrum von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ auf Silizium (schwarz) und der dazugehörige Fit (rot). b) Verwendetes Modell der dielektrischen Funktion (grün: Realteil; orange: Imaginärteil).

A.6. Bestimmung des Haftkoeffizienten von $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ bei 120 K

In Abbildung A.5 ist ein experimentelles relatives Transmissionsspektrum einer nominell mit 8,4 mol% dotierten α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schicht in schwarz gezeigt. Das im Bereich zwischen 1300 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} angefittete Spektrum ist in rot eingezeichnet. Aus dem Fit ergibt sich ein Anteil der α -NPD-Kationen von 5,2% bezogen auf die Gesamtanzahl der α -NPD-Moleküle und damit eine experimentelle Dotierkonzentration von 4,9 mol% $\text{Mo}(\text{tfd})_3$.

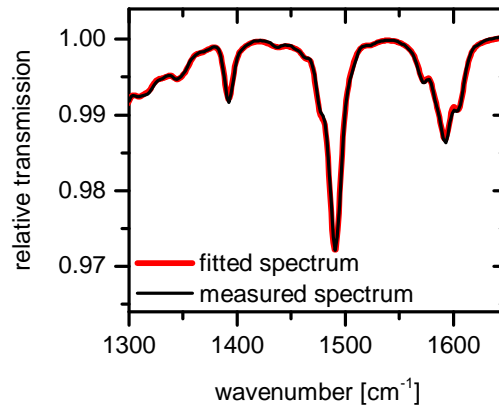


Abbildung A.5: Experimentelles relatives Transmissionsspektrum einer bei 120 K aufgedampften α -NPD: $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ -Schicht (schwarz) und das daran angefittete Spektrum (rot).

A.7. Einfluss der Temperatur auf das Spektrum einer α -NPD:Mo(tfd)₃-Schicht

In Abbildung A.6 sind relative Transmissionsspektren einer α -NPD:Mo(tfd)₃-Schicht, die bei einer Substrattemperatur von 120 K aufgedampft und gemessen wurde, dargestellt. Die Probe wurde nach dem Aufdampfen auf RT erwärmt und erneut bei RT vermessen. Anschließend wurde sie wieder auf 120 K abgekühlt und nochmals vermessen. Bis auf die zu erwartende Abnahme der Halbwertsbreite zeigten sich beim erneuten Abkühlen der Probe keine weiteren spektralen Änderungen.

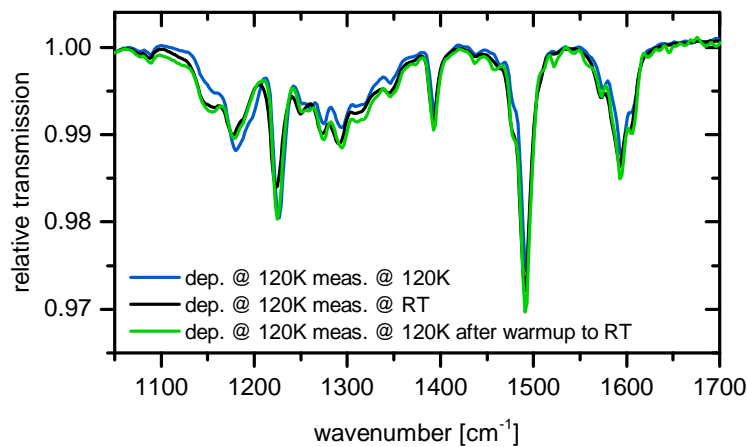


Abbildung A.6: Experimentelle relative Transmissionsspektren von α -NPD:Mo(tfd)₃ aufgedampft auf ein auf 120 K gekühltes Siliziumsubstrat gemessen bei 120 K (blau), bei RT (schwarz) und nach dem erneuten Abkühlen auf 120 K (grün). Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben.

A.8. Auswirkung der Verdampfungsrate von MoO_3 auf die Grenzfläche $\text{MoO}_3\backslash\text{CBP}$

Um die Auswirkung der Verdampfungsrate von MoO_3 auf die Anzahl gebildeter CBP-Kationen an der Grenzfläche $\text{MoO}_3\backslash\text{CBP}$ zu untersuchen, wurden zwei Proben präpariert, bei denen die Verdampfungsrate von MoO_3 variiert wurde. Für beide Proben betrug die Gesamtschichtdicke der MoO_3 -Schicht 46 nm. Die CBP-Schicht wurde anschließend jeweils mit einer Aufdampftrate von etwa $0,35 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ aufgedampft. In Abbildung A.7 sind die relativen Transmissionsspektren beider Proben für jeweils 1,7 nm, 4,5 nm und 8,4 nm CBP gezeigt. Die Spektren für gleiche Schichtdicken stimmen sehr gut überein und zeigen bis auf kleine Abweichungen der Basislinie für die beiden dickeren Proben im Bereich zwischen 1100 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} keine signifikanten Unterschiede. Das bedeutet, dass in beiden Fällen gleich viele CBP-Kationen gebildet werden. Eine quantitative Auswertung in SCOUT zeigt, dass im Fall für die höhere Aufdampftrate etwa $1,27 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ CBP-Kationen und im Fall für die niedrige Aufdampftrate etwa $1,24 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ CBP-Kationen gebildet werden. Beide Werte weichen nur um 3% von einander ab und sind damit im Rahmen der Fehler bei der Bestimmung der MoO_3 -Schichtdicke und dem Fehler bei der Bestimmung der Kationenanzahl identisch.

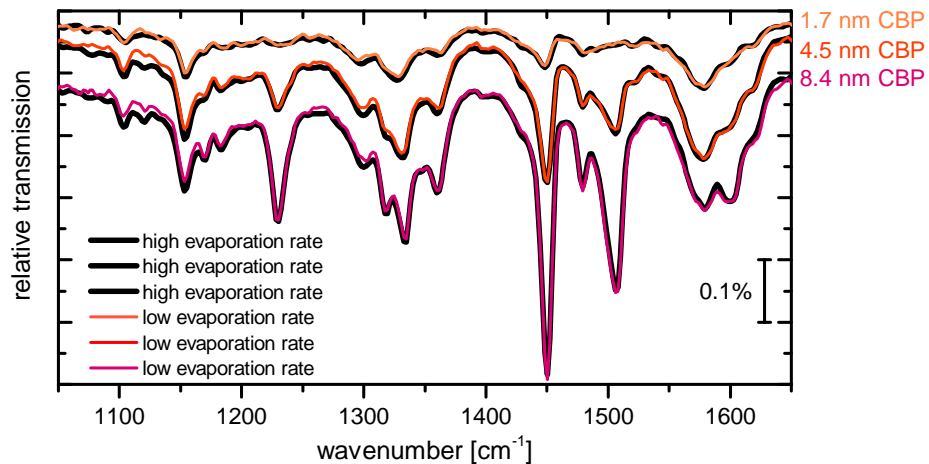


Abbildung A.7: Experimentelle relative Transmissionsspektren von CBP-Schichten verschiedener Dicke auf jeweils 46 nm MoO_3 . Die MoO_3 -Schicht der Proben, deren Spektren schwarz dargestellt sind, wurden mit einer hohen Aufdampftrate und die für die farbigen Spektren mit einer niedrigen Aufdampftrate aufgedampft. Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben.

A.9. Fits der Spektren der CBP\MoO₃ Grenzfläche

In Abbildung A.8 sind Spektren der 14 nm dicken CBP-Schicht für MoO₃-Bedeckungen von 0 nm bis 13 nm gezeigt. Alle vier dargestellten Spektren lassen sich mit dem verwendeten Schichtstapel sehr gut anfitzen. Die Schichtdicken der CBP-Kation-Schichten nehmen mit zunehmender MoO₃-Bedeckung zu und erreichen bei 13 nm MoO₃ einen Wert von 2,0 nm. Der gleiche Wert wurde für die mit 37 nm MoO₃ bedampfte CBP-Schicht aus Abbildung 6.18 bestimmt.

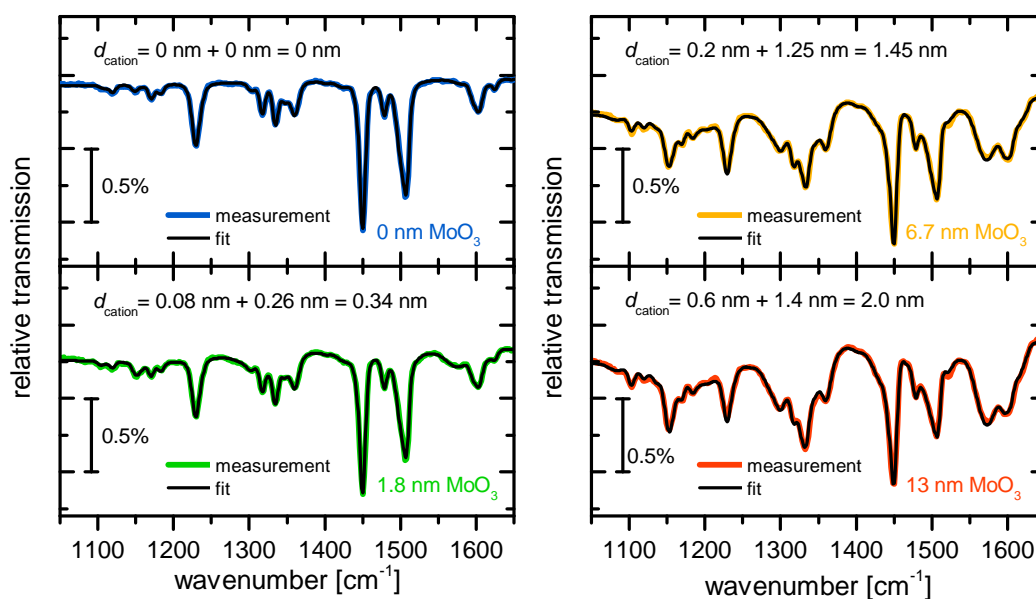


Abbildung A.8: Experimentelle relative Transmissionsspektren der 14 nm dicken CBP-Schicht mit verschiedenen MoO₃-Bedeckungen (farbig) und die daran angefitzten Spektren (schwarz). Die MoO₃-Schichtdicken sind jeweils in korrespondierender Farbe angegeben.

A.10. Aufdampfparameter der in dieser Arbeit verwendeten Proben

sample number	dep. rate CBP [Å/min]	dep. rate Cs ₂ CO ₃ [Å/min]	total layer thickness [nm]	doping conc. [mol% Cs ₂ CO ₃]
1	10	-	64	-
2	7,3	0,7	45	35
3	8,9	1,1	42	39

Tabelle A.1: Aufdampfparameter der Proben, die zur Untersuchung der n-Dotierung von CBP mit Cs₂CO₃ verwendet wurden.

sample number	dep. rate α -NPD [Å/min]	dep. rate Mo(tfd) ₃ [Å/min]	layer thick. α -NPD [nm]	doping conc. [mol% Mo(tfd) ₃]	substrate temp.
1	9.6	-	55	-	RT
2	-	53.5	-	-	RT
3	-	13.8	-	-	120 K
4	8.7	36.1	26	76	RT
5	9.6	25.3	29	67	RT
6	10.9	11.9	28	45	RT
7	12.6	5.3	31	27	RT
8	11.2	1.7	29	9	RT
9	19.6	2.4	40	8.4	120 K
10	11.5	25.6	32	63	120 K

Tabelle A.2: Aufdampfparameter der Proben, die zur Untersuchung der p-Dotierung von α -NPD mit Mo(tfd)₃ verwendet wurden.

A.10. Aufdampfparameter der in dieser Arbeit verwendeten Proben

sample number	dep. rate MoO_3 [Å/min]	layer thick. MoO_3 [nm]	dep. rate CBP [Å/min]	layer thick. CBP [nm]
1	7.8	48	-	-
2	10.6	100	2.5	19
3	3.9	5.6	3.2	17
4	8.7	11.5	5.4	24
5	13.1	24	1.6	11
6	14.6	46	3.4	19
7	8.0	46	3.4	19

Tabelle A.3: Aufdampfparameter der Proben, die zur Untersuchung der Grenzfläche zwischen MoO_3 und CBP verwendet wurden.

sample number	dep. rate MoO_3 [Å/min]	layer thick. MoO_3 [nm]	dep. rate CBP [Å/min]	layer thick. CBP [nm]
1	8.0	37	9.6	14
2	3.2	14	9.4	6
3	5.3	30	17	78
4	7.6	34	13	35

Tabelle A.4: Aufdampfparameter der Proben, die zur Untersuchung der Grenzfläche zwischen CBP und MoO_3 verwendet wurden.

sample number	dep. rate MoO_3 [Å/min]	layer thick. MoO_3 [nm]	dep. rate $\alpha\text{-NPD}$ [Å/min]	layer thick. $\alpha\text{-NPD}$ [nm]
1	10.6	44	2.7	18

Tabelle A.5: Aufdampfparameter der Probe, die zur Untersuchung der Grenzfläche zwischen MoO_3 und $\alpha\text{-NPD}$ verwendet wurde.

sample number	dep. rate MoO ₃ [Å/min]	layer thick. MoO ₃ [nm]	dep. rate CBP [Å/min]	layer thick. CBP [nm]
1	11.2	26	-	-
2	7.7	26	3.0	5
3	11.8	8	-	-
4	10.2	49	-	-
5	-	-	5.0	5

Tabelle A.6: Aufdampfparameter der Proben, die für AFM-Messungen verwendet wurden.

A.11. Molekülstrukturen

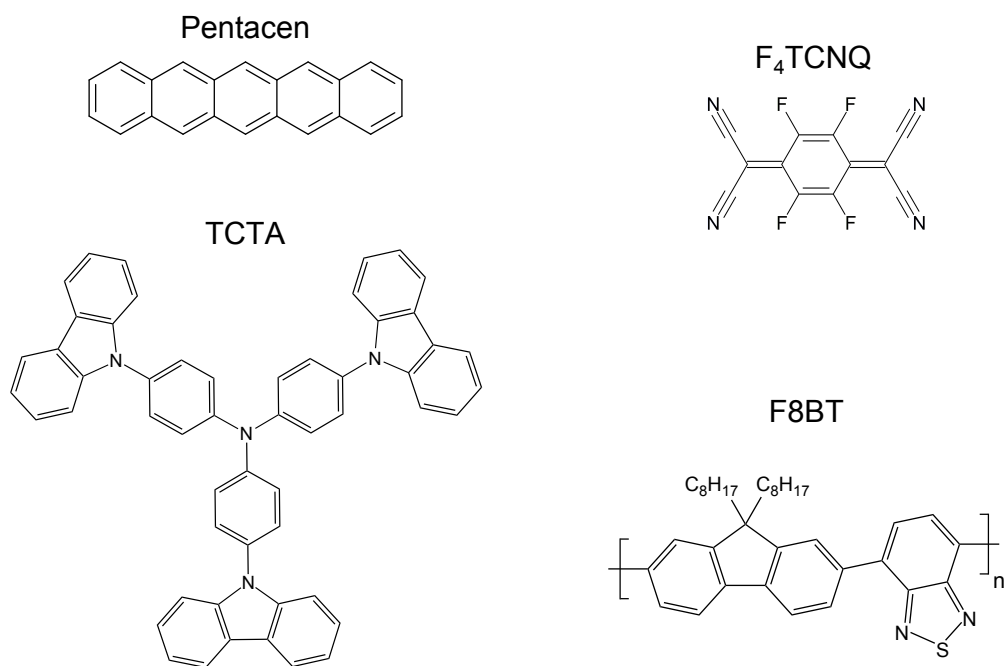


Abbildung A.9: Strukturformeln der in dieser Arbeit erwähnten organischen Moleküle.

B. Publikationsliste

NANOVA, D., S. BECK, A. FUCHS, T. GLASER, C. LENNARTZ, W. KOWALSKY, A. PUCCI und M. KRÖGER: *Charge transfer in thin films of donor-acceptor complexes studied by infrared spectroscopy*. Organic Electronics, 13(7):1237-1244, 2012.

NANOVA, D., S. BECK, M. ALT, T. GLASER, A. PUCCI, K. SCHULTHEISS, L. DIETERLE, R. R. SCHRÖDER, J. PFLAUM, W. KOWALSKY und M. KRÖGER: *Phase separation in ternary charge-transfer-complexes*. Applied Physics A, 112(4):1019-1025, 2012.

GLASER, T., S. BECK, B. LUNKENHEIMER, D. DONHAUSER, A. KÖHN, M. KRÖGER und A. PUCCI: *Infrared study of the MoO₃ doping efficiency in 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP)*. Organic Electronics, 14(2):575–583, 2013.

TAMANAI, A., S. BECK und A. PUCCI: *Mid-infrared characterization of thiophene-based thin polymer films*. Displays 34(5):399-405, 2013.

BECK, S., D. GERBERT, C. KREKELER, T. GLASER und A. PUCCI: *IR spectroscopic studies of charge transfer in organic semiconductors*. Proceedings of SPIE 9137, 91370T, 2014.

NEUBRECH, F., S. BECK, T. GLASER, M. HENTSCHEL, H. GIESSEN und A. Pucci: *Spatial Extent of Plasmonic Enhancement of Vibrational Signals in the Infrared*. ACS Nano, 8(6):6250–6258, 2014.

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die mich im Laufe meiner Promotion begleitet und unterstützt haben. Insbesondere danke ich

Frau Prof. Dr. Annemarie Pucci für die Möglichkeit, in ihrer Arbeitsgruppe zu promovieren, und die hervorragende Betreuung während der gesamten Promotion.

Herrn Prof. Dr. Albrecht Winnacker für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Dr. Tobias Glaser für die ausgezeichnete Zusammenarbeit und Betreuung während der gesamten Promotion. Ein besonderer Dank gilt ihm auch für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Seth Marder, Herrn Dr. Manuel Hamburger und Herrn Korwin Schelkle für das Bereitstellen des Moleküls $\text{Mo}(\text{tfd})_3$.

Frau Lena Kuske für die gute Zusammenarbeit und die Bereitstellung der PES-Messungen.

Herrn Dr. Christian Krekeler für viele fruchtbare Diskussionen und die Bereitstellung der DFT-Rechnungen.

Herrn Michael Scherer für die Durchführung der AFM-Messungen.

dem gesamten iL-Team für die tolle Arbeitsumgebung, die lehrreichen Einblicke in andere Forschungsthemen und die vielen hilfreichen Diskussionen.

allen Mitarbeitern der AG Pucci für das ausgesprochen angenehme Arbeitsklima. Besonders hervorheben möchte ich Sven Tengeler, David Gerbert, Sabina Hillebrandt und Tobias Glaser, mit denen es auch im täglichen Betrieb immer viel Spaß gemacht hat.

dem gesamten Analytik-Team am iL, für die gute Zusammenarbeit. Es ist leider nicht möglich alle Namen an dieser Stelle aufzuschreiben, daher möchte ich mich zumindest bei Dr. Robert Lovrincic, Dr. Eric Mankel, Janusz Schinke, Maybritt Kühn, Dr. Daniela Donhauser und Johannes Zimmermann bedanken.

B. Publikationsliste

meinen Freunden Wolfgang Müssel, Helmut Strobel und Jan Pischel, die mir über das Studium hinaus in Heidelberg erhalten geblieben sind und mit denen ich viele schöne gemeinsame Stunden verbracht habe.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich meinen Eltern, meiner Schwester und allen anderen Mitgliedern meiner Familie aussprechen, die immer an mich geglaubt und mich stets unterstützt haben wo sie nur konnten.

Zu guter Letzt gilt mein größter Dank Ramona, die mein Leben wie kein anderer Mensch bereichert und deren große Unterstützung und vielen aufbauenden Worte maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.
DANKE!